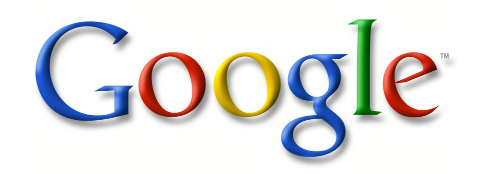



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften den 31. März 1838.

Im Deutschen herausgegeben

von

F. Wöhler.

Achtzehnter Jahrgang.

Tübingen,

bei Heinrich Laupp.

1839.

Inhalt.

Physik und unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Geologie.

Physik und unorganische Chemie.

Unsere Zeit strebt vorwärts; man bemüht sich eifrig um Verbesserungen und Zuwachs in den bürgerlichen Lebensverhältnissen, in der Industrie und den Gewerben, in den Künsten und Wissenschaften. Es ist ein erfreuliches Amt, Berichterstatter über die Fortschritte zu sein, vor allen aber über die in den Wissenschaften; diese sind positiv, gross und einflussreich, weil sie nicht blos den Umfang des menschlichen Wissens erweitern, sondern weil auch ihre Anwendung den allgemeinen Wohlstand in nicht geringem Grade vermehrt, durch die Erleichterung der Wege zur Befriedigung mehr oder weniger wahrer Bedürfnisse. Die Wichtigkeit dieser Anwendungen ist in der letzteren Zeit so gross geworden, dass sie sich in mehreren Ländern bei der Bearbeitung der Wissenschaften zur Hauptsache gemacht hat. Dies mag nicht getadelt werden. Wenn aber die Wissenschaften aufhören würden, ihrer selbst wegen bearbeitet zu werden, und sie nur in Rücksicht auf ihre Anwendung betrieben würden, so möchten sie bald in Stillstand gerathen und für die Anwendung wenig oder nichts Neues mehr gewonnen werden. Der, welcher bei einer wissenschaftlichen Forschung fragt:

wozu nützt sie? hat keinen Sinn für die Wissenschaft. Jede neue positive Kenntniss, wie unanwendbar sie auch im bürgerlichen Leben erscheinen mag, führt zu noch andern Kenntnissen, mit denen sie sich verknüpft und, während sie zur Entwickelung der Begriffe beiträgt, bringt sie Resultate hervor, deren Wichtigkeit an der Wiege der Forschung meistens nicht prophezeiht werden konnte. In den Wissenschaften ist nichts zu geringe, dass es nicht erforscht und gekannt zu werden verdiente, und das dem Anschein nach Unbedeutendste, was entschleiert wird, hat einen Werth, der mit der Zeit sehr gross werden kann.

Deutschlands Gelehrten sind wir es schuldig anzuerkennen, dass ihren Bestrebungen in der Physik und Chemie die Wissenschaften mehr zu verdanken haben, als den Gelehrten mehrerer anderen Länder, wenn auch diese unter den Ihrigen den einen oder andern hatten, welcher die von Deutschland übertraf, wie Newton, Davy, De la Place, Cuvier; aber in Deutschland werden von der *grösseren Anzahl* von Gelehrten die Wissenschaften ihrer selbst wegen bearbeitet; in vielen andern Ländern haben die *meisten* ihre Hauptbestrebungen auf deren Anwendung für das bürgerliche Leben gerichtet. — So lange der Geist der deutschen Naturforscher lebt, wird die Frage: wozu nützt es? dort Niemanden von einem Gegenstande der Forschung abhalten, Niemanden verlegen machen, wenn er keinen materiellen Vortheil, der dadurch zu erreichen sein könnte, anzugeben vermag. Ich habe mit dieser Einleitung beabsichtigt, darauf aufmerksam zu machen, dass die Wissenschaften zweierlei Endzweck haben, von denen

der eine materieller Vortheil ist, der andere aber ein höherer, und die Basis für den ersteren bildet, nemlich klare Begriffe und erweiterte sichere Kenntnisse. — Wird der letztere verabsäumt, so macht der erstere wenige oder keine Fortschritte.

Ueber den Schall sind einige wichtige Untersuchungen angestellt worden. Unter diesen nehmen die von **Savart** über die longitudinalen Vibrationen die erste Stelle ein*). Sie sind von so ausgezeichnetem Werth, dass ich darüber einen umständlicheren Bericht geben zu müssen glaube. Schall.

Stäbe, die longitudinal vibriren und ihre beiden Enden frei haben, können, gleich wie die Luftsäulen in den an beiden Enden offenen Pfeiffen, Töne hervorbringen, bei denen die Anzahl der Vibrationen die Reihe der natürlichen Zahlen 1, 2, 3, u. s. w., befolgt. Wenn sie ihren Grundton geben, so zeigt die Erfahrung, dass der geringste Druck auf irgend eine beliebige Stelle, ausser auf die Mitte ihrer Länge, die Bewegung derselben unbedingt aufhebt. Lässt man sie den zweiten Ton hervorbringen, so kann man sie nur an zwei Punkten berühren, die von ihren Enden in einer Entfernung liegen, die gleich ist dem vierten Theil ihrer Länge. Wird der dritte Ton hervorgebracht, so findet man drei Stellen, wo die Stäbe berührt werden können, ohne dass ihre Oscillationen aufhören, nämlich in der Mitte und in einer Entfernung von beiden Enden, die ein Sechstheil ihrer Länge beträgt. Dasselbe findet auch statt bei tönenden Luftsäulen in Pfeiffen,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 337.

deren beide Enden offen sind, die an keinen anderen Stellen, als an ihren Nodalflächen berührt werden können. Ausserdem verhält sich, sowohl bei Stäben als bei Luftsäulen, die Anzahl der Vibrationen umgekehrt, wie die Längen der vibrirenden Theile. Zwischen diesen beiden Arten von Vibrationen findet also eine grosse Aehnlichkeit statt. Bestreut man aber die Flächen eines longitudinal vibrirenden Stabes mit trocknem und feinem Sand, so wird auf ihnen sogleich eine gewisse Anzahl von Nodallinien gebildet, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, dass die, welche auf einer Seite des Stabes liegen, immer ungefähr der Mitte von den Zwischenräumen entsprechen, welche die Nodallinien von der entgegengesetzten Seite scheiden. Dabei ist die Anzahl dieser Linien um so geringer, je grösser die Transversal-Dimensionen der Stäbe sind, bei übrigens gleicher Länge der Stäbe und gleicher Substanz, woraus sie gebildet sind. Sind die Stäbe vierkantig oder auch cylindrisch, so kann es vorkommen, dass die Nodallinien schraubenförmig gehen, bisweilen von rechts nach links, bisweilen umgekehrt, oder auch so, dass sie sich nach entgegengesetzten Richtungen in den beiden Hälften der Stäbe drehen.

Die vorhin erwähnte abwechselnde Lage der Nodallinien kommt nicht nur bei solchen Körpern vor, die eine grössere Länge haben, und in der Richtung ihrer grössten Dimension vibriren; sie wird auch bei Körpern bemerkt, deren drei Dimensionen verhältnissmässig weniger verschieden sind. Eben so kommt sie vor bei gespannten Saiten und Streifen, bei Stäben, die mit einem oder mit beiden Enden befestigt sind, so wie bei Stäben,

sowohl wenn sie in longitudinale als wenn sie in transversale Vibration gesetzt werden. — Diese Nodallinien scheinen auf nicht mehr als auf zweierlei Weise erklärt werden zu können. Sie sind entweder eine den longitudinalen Vibrationen angehörende Eigenthümlichkeit, oder sie werden von einer besonderen Art von Vibrationen hervorgebracht, welche die longitudinale Bewegung begleitet und von derselben verursacht wird. Um zu entscheiden, welche von diesen beiden Erklärungsweisen die richtige sei, hat Savart durch eine grosse Anzahl von Versuchen die Gesetze für das Nodalsystem bei longitudinal vibrirenden Körpern ausgemittelt. Bei Stäben mit rectangulärer und runder Durchschnittsfläche hat er gefunden 1) dass die Längen der vibrirenden Theile constant sind, wenn Länge und Dicke dieselben sind, ihre Breite mag so gross sein, wie sie will. 2) Diese Längen verhalten sich, wie die Quadratwurzel der Dicke, wenn die Länge der Stäbe dieselbe ist, und wie die Quadratwurzel des Durchmessers, wenn die Stäbe cylindrisch sind. 3) Sie verhalten sich wie die Quadratwurzel der Länge, wenn die Dicke oder der Durchmesser constant ist. Aus diesen Gesetzen kann man den Schluss ziehen, dass die Nodallinien, welche der Sand bei longitudinalen Vibrationen bildet, einer besonderen Schwingung angehören, die gegen die Länge der Stäbe normal oder transversal ist; denn die angeführten Gesetze sind ganz dieselben, welchen die Längen der vibrirenden Theile unterworfen sein würden, wenn eine solche besondere transversale Nebenschwingung wirklich stattfände, und diese zugleich isochron oder gleichzeitig mit

den longitudinalen Vibrationen ist. Dasselbe gilt auch von den Längen der vibrirenden Theile bei gespannten Saiten und Streifen, wenn sie longitudinal vibriren. Savart's Versuche zeigen dabei, dass der Zwischenraum, welcher bei der erwähnten Nebenschwingung zwei Knoten trennt, doppelt so lang ist, als die Länge der vibrirenden Theile bei der gewöhnlichen transversalen Schwingung, wenn sie denselben Ton gibt. — Einer der überzeugendsten Beweise, dass die Nodallinien bei longitudinal vibrirenden Körpern nicht unbedingt dieser Art von Schwingung angehören, ist, dass man nicht selten Stäbe und Streifen findet, welche sie gar nicht hervorbringen. Dies findet oft statt bei Stäben von Spiegelglas und bei Metallstäben, die durch die Ziehscheibe gezogen worden sind.

Obgleich, wie nun gezeigt wurde, die transversale Nebenschwingung, von welcher die longitudinalen Vibrationen begleitet sind, denselben Gesetzen unterliegt, wie die gewöhnliche transversale Schwingung, so sind doch diese beiden Arten von Transversalschwingungen nicht ganz von derselben Natur. Wenn ein Stab oder ein Streifen die gewöhnlichen Transversal-Vibrationen macht, so entsprechen die Nodallinien, wie man weiss, auf beiden Seiten genau einander; während dagegen bei longitudinalen Vibrationen die Nodallinien abwechselnd auf den entgegen gesetzten Seiten des vibrirenden Körpers liegen. Streut man ausserdem auf eine horizontale Fläche des Stabes Sand, so wird die Bewegung desselben in dem ersten Fall normal oder perpendiculär, und in dem letzten Fall tangential. Diese Un-

gleichheiten haben ihren Grund darin, dass die longitudinalen Contractionen des Stabes zu transversalen Biegungen Veranlassung geben, auf dieselbe Weise, wie wenn man den Stab in der Richtung seiner Achse zusammendrückt. Bei einem gewissen Grade von Druck bekommt dann der Stab in einem Augenblick eine grössere oder geringere Anzahl von abwechselnden Biegungen. Wären diese Biegungen von nur einem einzigen Stoss gegen das Ende des Stabes bewirkt, so würden sie sich nach einer gewissen Zeit auf den entgegengesetzten Seiten wieder erzeugen und also abwechselnd von einer Seite der Achse des Stabes zur anderen oscilliren, aber in dem Fall, der hier in Rede steht, kann dies nicht stattfinden, weil auf die Contraction eine longitudinale Dilatation folgt, welche die transversalen Biegungen verhindert auf die andere Seite der Achse überzugehen. Die vorhin erwähnte Nebenschwingung muss daher nur aus halben Oscillationen bestehen, deren Anzahl mit der der longitudinalen Vibrationen gleich ist, und welche bei zwei an einander gränzenden vibrirenden Theilen nach entgegen gesetzten Richtungen gehen. Weniger leicht scheint auf den ersten Blick die tangentiale Bewegung des Sandes erklärbar zu sein, zumal weil deren Richtung auf den parallelen Seiten des Stabes beständig entgegen gesetzt ist. Savart hat jedoch gezeigt, dass die Erklärung einfach ist und das Phänomen darauf beruht, dass jeder Theil, der gebogen wird, auf der auswärts gebogenen Seite eine Dilatation erleidet, dagegen aber eine Contraction auf der einwärts gebogenen Seite, wodurch die Molecüle des Stabes ihre Lage verändern auf eine

solche Weise, dass die bemerkte Bewegung des Sandes daraus entstehen müsse.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass der Ton, welcher von den longitudinalen Vibrationen bewirkt wird, nicht ein einfacher ist, sondern aus zwei Tönen besteht, von denen der eine aus den longitudinalen Contractionen und Dilatationen entsteht, und der andere aus den transversalen Nebenvibrationen. Die vollkommene Gleichzeitigkeit dieser zwei Bewegungen macht die beiden Töne unison, so dass sie nicht von einander zu unterscheiden sind. Es kann jedoch geschehen, dass die gewöhnlichen transversalen Vibrationen zugleich entstehen, und dann einen Ton hervorbringen, welcher immer die niedrigere Octave von dem longitudinalen Grundton ist. Dieser niedrige Ton lässt sich nur stossweise hören, und wenn er hervorgebracht wird, hört der Longitudinal-Ton fast immer auf; beide können jedoch neben einander existiren. Um ihn hervorzubringen, umfasst man einen in völliger Vibration begriffenen Stab mit einem Tuchlappen und reibt ihn damit etwas stärker als gewöhnlich. In demselben Augenblick, wo der tiefere Ton entsteht, empfindet man in den Fingern kleine aufeinanderfolgende Stösse, die deutlich zu erkennen geben, dass die Bewegung in dem Stabe ihren Character verändert hat. Macht man diesen Versuch mit einem langen und schmalen Stab, der horizontal liegt und mit seiner unteren Seite in Wasser taucht, so sieht man, dass das Wasser mitten in jeder Biegung, welche der Stab macht, in Gestalt von Tropfen auf beiden Seiten des Stabes mit gleicher Kraft mehrere Decimeter weit geworfen wird,

während das Wasser in der Nähe der Schwingungsknoten in Ruhe bleibt, deren Entfernung von einander man auf diese Weise mit der grössten Leichtigkeit messen kann. Stellt man diese Messung an, so findet man, dass, in jedem besonderen Fall, die Längen der vibrirenden Theile dieselben sind, als sie sein würden, wenn der Stab transversal oscillirte und die tiefere Octave von dem Longitudinalton gäbe. Man findet hierbei zugleich, dass, wenn man den Abstand zweier benachbarter Knoten auf beiden Seiten des longitudinal vibrirenden Stabes zur Einheit nimmt, sich diese Länge zu der Länge der vibrirenden Theile, die die untere Octave geben, wie $1 : \sqrt{2}$ verhält. — In dem letzteren Fall vibriren die Stäbe transversal, aber ihre Oscillationen sind auf beiden Seiten der Axe symetrisch, während dagegen, wie vorhin erwähnt wurde, die Nebenschwingung, welche gewöhnlich die longitudinalen Vibrationen begleitet, nur aus halben Transversal-Oscillationen besteht. Diese letztgenannten können, wenn der Stab in heftige Erschütterung versetzt wird, die Stärke erreichen, dass sie, während der Stab ausgedehnt wird, auf die andere Seite der Axe überspringen. Werden sie dann von der folgenden Contraction in dem Stabe überrascht, so müsste, anstatt zwei halber Oscillationen, nur eine einzige ganze Oscillation entstehen, und wenn diese dann fortfährt, sich bald nach der einen bald nach der andern Seite der Achse symetrisch zu bewegen, so müsste die auf diese Weise entstandene Anzahl von Transversal-Oscillationen in derselben Zeit nur halb so gross, wie vorher, werden, und folglich müsste auch der Ton, wel-

chen sie geben, eine Octave niedriger, wie vorher, sein. Aber damit diese Anzahl von Vibrationen entstehen könnte, müssten nothwendig die Längen der vibrirenden Theile im umgekehrten Verhältnisse wie die Quadratwurzel aus der Anzahl der Vibrationen, zunehmen, weil sich bei transversal vibrirenden Stäben die Anzahl der Vibrationen umgekehrt verhält, wie die Quadrate der Längen der vibrirenden Theile. — Gespannte Streifen geben die hier erwähnte niedrigere Octave viel leichter, als Stäbe. Die Ursache davon ist einfach die, dass, weil die Anzahl ihrer Transversal-Vibrationen sich umgekehrt verhält, als schlechtweg ihre Länge, nichts anders nöthig ist, um diese Anzahl nur halb so gross zu machen, als dass die Längen der vibrirenden Theile verdoppelt werden, oder, was dasselbe ist, dass zwei Biegungen nach entgegengesetzten Seiten in eine einzige verwandelt werden.

Die Systeme von Nodallinien, welche bei longitudinal vibrirenden Stäben entstehen, sind nichts Anderes als dieselben Nodalsysteme, die bei transversal vibrirenden Stäben entstehen, nur mit dem Unterschied, dass eine gewisse Anzahl von Linien theils auf der einen theils auf der andern Seite der Stäbe verschwindet, so dass die Lage der übrig bleibenden Nodallinien abwechselnd wird. Savarts Untersuchungen hierüber gestatten keinen Auszug und können ohne Beifügung von Figuren nicht deutlich verstanden werden, weshalb hier nur die allgemeinen Resultate derselben in der Kürze angeführt werden können. Die Charactere des Nodalsystems beruhen so wohl auf der Form der Stäbe, als auf dem Verhältniss ihrer Trans-

versal-Dimensionen unter sich und zu der Länge der Stäbe. Diese Systeme variiren sehr, auch für die einfachsten Formen, z. B. wenn die Durchschnittsfläche der Stäbe quadratisch oder rund ist — die einzigen Fälle, wo man die Anzahl der Nodallinien bestimmen und deren Gestalt voraussagen kann. Im Allgemeinen sind diese Systeme aus spiralförmigen oder schraubenförmigen Nodallinien zusammengesetzt, die entweder nach derselben Richtung von dem einen Ende des Stabes zu dem andern gehen, oder in den beiden Hälften des Stabes eine entgegengesetzte Richtung haben, oder sie sind auch aus transversalen Linien gebildet, die eine auf den entgegengesetzten Seiten abwechselnde Lage haben, und deren Enden rechtwinklich auf zwei longitudinale Nodallinien, welche zwei diametral entgegengesetzte Kanten des Stabes einnehmen, fallen.

Die besonderen Zustände, in denen sich der vibrirende Körper befindet, können auf die Nebenschwingung, von welcher die longitudinalen Vibrationen begleitet werden, einwirken. Savart hat die Einflüsse von Härtung, Spannung, innerer Structur des vibrirenden Körpers, Temperatur und Zeit untersucht. Es ist bereits vorhin bemerkt worden, dass longitudinal vibrirende Stäbe bisweilen keine Nodallinie zeigen, und dass dieses z. B. der Fall sei mit gezogenen Metallstäben und Stäben von Spiegelglas. In solchen Fällen hat der Schall weniger Reinheit und Stärke, wie gewöhnlich. Dieses Phänomen hört gewöhnlich auf, wenn man die Stäbe glüht, worauf sich die Nodallinien wieder hervorbringen lassen. Durch eine einigermassen starke Spannung kann man,

wenn man will, einem Metallstreifen, auch wenn er geglüht worden ist, die Eigenschaft, Nodallinien zu geben, benehmen; aber diese bekommt er wieder, wenn man ihn hierauf eine Weile vibriren lässt. Aus diesen Thatsachen scheint man schliessen zu können, 1) dass das Ziehen durch Ziehscheiben die Metalle in einen Spannungszustand versetzt, der fortdauert, auch wenn die Ursache, die ihn herbeiführte, zu wirken aufhört. 2) dass Spiegelglas durch Abkühlung oder vielleicht auch durch Polirung ebenfalls in eine solche Spannung versetzt werden kann; und 3) dass die longitudinalen Vibrationen selbst die Lage der Molecüle der Körper modificiren können. Dass diese letzte Folgerung wirklich Grund hat, kann man auf eine sehr frappante Weise durch folgende einfache Versuche darlegen: Wenn man einen mit seinem einen Ende befestigten Metalldraht dadurch anspannt, dass man an sein anderes Ende ein Gewicht hängt, nachdem man ihn vorher über eine leicht bewegliche Metallrolle hat gehen lassen, und ihn hierauf in longitudinale Vibrationen versetzt, so sieht man den Draht während den fortdauernden Vibrationen sich bedeutend verlängern. Kupferstreifen von 7 bis 9 Millimeter Breite, 1 Millimeter Dicke und ungefähr 3 Meter Länge, können sich auf diese Weise um 15 bis 20 Millimeter verlängern, wenn sie mit einem Gewicht von 30 bis 40 Kilogrammen belastet sind. — Wenn ein Körper, der longitudinal vibrirt, mit einem Gewicht belastet erhalten wird, welches die Molecüle desselben weiter zu entfernen strebt, als sie es durch die Vibrationen werden, so bekommt der Körper leicht eine permanente Verlängerung.

Dieser Umstand ist bei mehreren Gelegenheiten nicht ohne practische Wichtigkeit, z. B. für Hängebrücken, bei denen die Eisenstäbe stark belastet und beständig longitudinalen Vibrationen ausgesetzt sind.

Wenn ein Stab longitudinal vibrirt, so sind die Abstände zwischen seinen Knoten fast gleich gross, mit Ausnahme des letzten, der immer ein wenig kürzer ist, als die übrigen. Man sollte demnach vermuthen, dass, wenn eine transversale Schwingung durch die Longitudinalen Vibrationen verursacht wird, die vibrirenden Theile dann auch gleich lang sein müssten; dies trifft jedoch selten zu, im Gegentheil sind die Unterschiede sehr bedeutend, besonders bei gespannten Saiten. Diese rühren von Ungleichheiten der innern Structur der Körper her, die überall nicht vollkommen gleich ist. Diese Ungleichheiten bewirken auch, dass sich Metalldrähte, wenn sie durch angehängte Gewichte ausgedehnt werden, nicht überall gleichförmig verlängern, was Savart durch eine grosse Menge von Versuchen ausgemittelt hat. Dass die Längen der vibrirenden Theile bei gewöhnlichen transversalen Vibrationen nichts desto weniger gleich sind, erklärt sich daraus, dass diese Art von Schwingung stets von einfachen Schwingungen theils auf der einen theils auf der andern Seite der Gleichgewichtslage ausgemacht wird, während dagegen die transversalen Vibrationen, die von den longitudinalen verursacht werden, nur nach einer Seite hin erfolgen und von einer mit den Seiten der Stäbe parallelen Molecular-Bewegung begleitet werden, die abwechselnde Nodallinien, deren Regelmässigkeit durch die kleinsten Zufälligkeiten gestört werden kann, bewirkt.

Wenn Stäbe oder Streifen mit parallelen Seitenflächen und von homogener Masse longitudinal vibriren, und mit Sand bestreut werden, so wird ihre Bewegung stets parallel mit ihren Kanten. Diese Regelmässigkeit ist besonders in der Bewegung des Sandes auf den Metallstäben, die durch Ziehscheiben gezogen und hierauf geglüht worden sind, bemerkbar. Inzwischen trifft man Stäbe, auf denen die Bewegung des Sandes schief ist; aber diese braucht man nur genau zu richten, und hierauf zu glühen, um den Sand sich parallel mit den Kanten bewegen zu lassen. Hieraus kann man folgern, dass dieser Parallelismus bei homogenen Körpern eine in ihrer Natur selbst begründete Bedingung der Bewegung ist, und dass man ihn nicht bei Körpern erwarten kann, deren Widerstand gegen Biegung, Ausdehnung und Zusammendrückung nicht in allen Richtungen gleich ist. — Wenn, auf einer andern Seite, ein gleichartiger Stab, dessen Nodallinien rechtwinklig gegen die Kanten des Stabes sind, nur wenig gebogen und hierauf mehr oder weniger vollkommen ausgestreckt wird, so reicht dies hin, die Regelmässigkeit der Nodallinien zu zerstören. Dasselbe findet auch statt, wenn man den Stab in der Mitte nur mit den Fingern drückt, insbesondere, wenn er sich dann zugleich ein wenig biegt. — Zuweilen trifft man Glas- und Metallstäbe, die weder einen reinen noch starken Ton geben, und bei denen die Lage und Richtung der Nodallinien mit der Stärke der Vibrationen verändert wird. Dies gibt immer entweder eine Unregelmässigkeit in der Form, oder eine ungleichartige Structur, oder auch eine Unterbre-

chung ihres innern Zusammenhangs zu erkennen. Mit Vortheil kann man sich dieses Umstandes als eines Mittels bedienen, um solche Metallstäbe zu prüfen, die zu Maschinen oder zu Gebäuden angewandt werden sollen, anstatt der gewöhnlichen Proben, wodurch die Stäbe oft eine Beschädigung erleiden, welche sie vorher nicht hatten.

Auch die Temperatur hat auf die Lage der *Nodallinien* einen bestimmten Einfluss. Nach *Savarts* Erfahrung kann diese Lage selbst durch einen sehr geringen Temperaturwechsel verändert werden.

Savart hat auch gefunden, dass die Zeit in der Lage der Molecüle der Körper Veränderungen bewirkt, wodurch ebenfalls die Nodallinien modificirt werden. Er hat oft gesehen, dass Stäbe, auf denen er die Nodallinien bezeichnet hatte, die sie zu einer gewissen Zeit gaben, nach einigen Wochen, Monaten oder Jahren ganz andere Nodallinien bekamen.

Höchst bewundernswerth ist die grosse Kraft, welche von den longitudinalen Vibrationen entwickelt wird, wenn man sie mit der Leichtigkeit, *mit* der sie hervorgebracht werden, vergleicht. Man braucht nur ein Glasrohr von 2 oder 3 Meter Länge und einigen Millimetern Durchmesser mit nassen Fingern gelinde zu überfahren, um darin eine so starke longitudinale Bewegung hervorzubringen, dass sie eine in das Glasrohr eingelegte Bleikugel mit Heftigkeit mit sich zieht, selbst gegen die Wirkung der Schwere, indem man dem Rohr eine Neigung von mehreren Graden gegen den *Horizont* gibt. Ertheilt man einem in Quecksilber *tauchenden* Stabe eine, selbst sehr schwache,

Erschütterung, so wird das mit dem Ende des Stabes in Berührung kommende Quecksilber auf mehr als 2 Meter Abstand von dem Stabe in Tropfen weggeworfen. Eine Pendelkugel, die man mit dem Ende des Stabes in demselben Augenblick, wo die Verlängerung beginnt, berühren lässt, wird mit grosser Gewalt fortgestossen. Aber ein noch merkwürdigerer Versuch ist der folgende: Man befestigt ein kleines Glasrohr an einem Balken, und streicht es hierauf mit nassen Fingern. Die hierdurch in dem Rohr entstehenden Vibrationen setzen den ganzen Balken in Erschütterung und bringen darin Vibrationen von so grossem Umfang hervor, dass mehrere Hände voll Sand auf den Balken geworfen, sogleich in die Nodallinien desselben übergehen, die auf diese Weise sehr genau gezeichnet werden. — Um die Kraft zu berechnen, welche nöthig ist, um einem Körper mechanisch dieselbe Verlängerung zu ertheilen, welche die longitudinalen Vibrationen bewirken, hat Savart zuvörderst diese Verlängerung bei Stäben von verschiedenen Substanzen durch Messung ausgemittelt. Die dadurch erhaltenen allgemeinen Resultate, sind: dass die Verlängerungen der Länge der Stäbe proportional sind; dass sie um so grösser sind, je geringer die Fortpflanzungs-Schnelligkeit des Schalls ist; und endlich, dass die Verlängerung dieselbe ist, wie gross die Durchschnittsfläche der Stäbe auch sein mag. Beim ersten Blick scheint dies letztere Gesetz unerklärlich; da man weiss, dass, wenn Stäbe mit einer gewöhnlichen Kraft gestreckt werden, z. B. durch Gewichte, sich ihre Verlängerungen umgekehrt verhalten, wie die Durchschnittsfläche. Aber

es ist leicht einzusehen, dass die Kraft in dem letzteren Fall einen bestimmten Werth hat, welchen sie dagegen nicht hat, wenn die Verlängerung durch Vibrationen geschieht. Denn, reibt man einen Stab mit einem Tuchlappen, der befeuchtet oder mit Harzpulver bestreut ist, so werden die Molecüle, welche in der Oberfläche des Stabes liegen, zuerst in die Richtung der Bewegung gezogen, und hierauf streben sie in ihre frühere Lage wieder zurückzugehen, nachdem sie eine gewisse Anzahl von Oscillationen gemacht haben. Aber sie können auf diese Weise nicht um ihre Gleichgewichtslage oscilliren, ohne dass die nahe liegenden Molecüle an dieser Erschütterung theilnehmen. Die Bewegung muss sich also bis auf die Achse des Stabes mit einer Verminderung in der Grösse der Oscillationen fortpflanzen, wenn das Reiben nur sehr kurze Zeit gedauert hat; ist es dagegen hinreichend lange fortgesetzt, so machen am Ende die Molecüle der Achse eben so grosse Oscillationen, wie die der Oberfläche. — Savart hat ferner die Gesetze für das Strecken von Stäben mit angehängten Gewichten untersucht und gefunden, dass die Verlängerung eines Stabes sich wie das streckende Gewicht verhält. Berechnet man, nach den von Savart erhaltenen Resultaten, das Gewicht, welches zu einer gleich grossen Verlängerung eines Stabes, wie die Vibrationen allein darin hervorbringen, erfordert wird, so findet man z. B., dass für einen cylindrischen Stab von Glas von 0,968 Meter Länge und 29,10 Millimeter Durchmesser, das erforderliche Gewicht nicht weniger als 900 Kilogrammen, und für einen cylindrischen Stab von Messing von

1,407 Meter Länge und 34,95 Millimeter Durchmesser, ungefähr 1700 Kilogrammen beträgt. Der Glasstab verlängert sich dann um 0,210 und der Messingstab um 0,260 Millimeter. — Man erkennt hieraus, dass eine geringe Verrückung des Gleichgewichts in den Molecülen der Körper zu einer bedeutenden Kraftentwickelung Veranlassung geben kann. Ein Kanonenschuss kann auf 50 bis 60 Meilen Weges gehört werden, was beweist, dass eine vibrirende Erschütterung, deren Stärke nichts Ausserordentliches hat, sich durch Massen von ungewöhnlicher Ausdehnung fortpflanzen kann. Inzwischen muss bemerkt werden, dass ein einfacher Stoss oder eine einzige Erschütterung diesen Effect nicht wird hervorbringen können, und dass also der Schall der Kanonen nicht das Resultat eines einfachen Stosses ist. Denn ein etwas geübtes Ohr kann an dem kurzen Schall, den eine Explosion verursacht, das Hohe und Niedrige des Tons leicht beurtheilen, weshalb auch diese Arten vom Schall aus wenigstens 4 einfachen und gleichlangen Oscillationen zusammengesetzt sind, weil unter dieser Anzahl keine Töne verglichen werden können. Ein angezündetes Gemisch von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in dem Verhältniss, worin sie Wasser bilden, veranlasst eine äusserst heftige und kurze Explosion. Bläst man jedoch mit diesem Gasgemisch zwei Seifenblasen auf, von denen die eine einen doppelt so grossen Durchmesser, wie die andere, hat, und zündet sie hierauf an, so hört man deutlich, dass die eine Explosion die Octave der andern ist, weil die Anzahl der Vibrationen gleichförmiger Gasmassen sich wie die linearen Durchmesser dieser Massen

verhält. Es ist hieraus klar, dass die Explosionen periodisch regelmässige Erschütterungen bewirken; deren Anzahl nicht geringer wie 4 ist, aber wohl viel grösser sein kann. Eine solche Folge von gleichzeitigen Erschütterungen ist auch die Ursache, weshalb der Schall einer Kanone in so grosser Entfernung gehört werden kann. — Ein anderer und weit bekannterer Beweis für die grosse Kraft, die von den longitudinalen Vibrationen entwickelt wird, ist, dass Körper dadurch zerspringen können und oft an mehreren Stellen, wenn die Grösse der Oscillationen eine gewisse Grenze übersteigt. Röhren und Stäbe von Glas von 2 oder 3 Meter Länge, oder auch kürzer, dann aber von etwas grösserem Durchmesser, zerspringen auf diese Weise mit grosser Leichtigkeit. Savart glaubt gefunden zu haben, dass Stäbe oder Röhren von Glas beim Zerspringen stets den niedrigeren Octav-Ton hervorbringen, welcher vorhin in dieser Abhandlung angeführt worden ist, und Saint-Ange, welcher zuerst im Jahre 1820 dieses Phänomen beobachtete, hat dieselbe Bemerkung gemacht. Hieraus würde dann folgen, dass das Zerspringen des Glases durch die bedeutende Grösse der Transversal-Biegungen, die von den longitudinalen Contractionen entstehen, bewirkt werde.

Seebeck*) hat eine Art von Tönen untersucht, die von Chladni den Namen *Klirrtöne* erhalten haben, und welche entstehen, wenn eine eingespannte und tönend gemachte Saite während der Schwingungen auf einen harten Körper stösst,

*) Poggend. Ann. XL, 539.

z. B. auf einen untergestellten Steg, welcher von ihr in ruhendem Zustande nicht berührt werden kann. Zuerst hat er dabei die Frage behandelt, ob die den Ton gebende Schwingung in der Bewegung von einer Saite zwischen beiden Extremen der Schwingung, oder aus zwei solchen, bestehend zu betrachten sei. Verschiedene Verfasser haben jene bald für eine, bald für zwei Schwingungen gehalten. Durch vergleichende Versuche mit Saiten und theils mit Pfeifen, theils mit rotirenden Scheiben, versehen mit Löchern gegen welche ein Luftstrom geleitet wurde, glückte es ihm darzulegen, dass so wohl bei longitudinalen Luftschwingungen, als auch bei transversalen Saitenschwingungen, eine *Hin- und Herschwingung* (d. h. Bewegung zwischen beiden Extremen) zusammen gleich wirkt einem Luftstoss, wodurch also die erstere Alternative bestätigt wird. Die Versuche über den eigentlichen Klirrton beziehen sich auf eine streitige Erfahrung von Chladni und Nörrenberg. Der erstere gibt an, dass, wenn man unter der Mitte einer eingespannten Saite einen Steg so anbringt, dass dieser kaum die Saite berührt, und diese dann senkrecht gegen den Steg schwingen lässt, man neben der höheren Octave des Grundtons der Saite, einen anderen Ton, den Klirrton höre, welcher eine Quinte tiefer sei, als der tiefste Ton den die Saite geben könne, wovon Chladni eine Erklärung gegeben hat. Nörrenberg gab darauf an, dass der Ton eine Quart höher sei, und verwarf auf diesen Grund Chladni's Theorie. Seebeck hat gezeigt, dass beide Recht haben, und dass das von beiden beobachtete Verhalten unter ungleichen Umständen stattfinde. See-

beck glaubt, dass die höhere Quart sowohl nach Chladni als auch nach Nörrenberg erklärt werden könne, verwirft aber, auf den Grund seiner Versuche, ebenfalls Chladni's Theorie für die tiefere Quint, findet daneben jedoch keinen annehmbaren Grund für deren Erklärung. Seebeck fand, dass der Steg auf einen kleinen Abstand von der Saite einen unvollkommenen tieferen Klirrton gibt, dass aber dieser, wenn der Steg allmälig näher gerückt werde, zu den von Chladni bestimmten übergeht und um so höher wird, je näher der Steg der Saite komme. An andern Stellen, als unter der Mitte der Länge der Saite, werden die Klirrtöne sehr unvollkommen. Unter den Namen von Klirrtönen hat Seebeck auch die Töne in Betrachtung gezogen, welche in stark tönenden Stimmgabeln entstehen, die während der Abnahme des Tons sehr gelinde mit dem Stiel gegen einen Tisch gestossen werden. Die Töne, welche dann von einer in $\bar{a}$ gestimmten Gabel hervor gebracht worden, sind das ungestrichene *a* und *d*, das grosse *A*, *F* und *D*, und andere noch tiefere, also solche, bei denen die Anzahl der Schläge 2, 3, 4, 5, 6 Mal geringer ist, als die Anzahl der Doppel-Schwingungen der Gabel selbst.

Menschliche Stimme.

Von Cagnard-Latour*) sind Versuche angestellt worden über die Entstehung des Tons im Larynx, welchen er künstlich nachzubilden suchte mittelst eines Luftstroms von den Lippen zwischen zwei Fingern, indem dies die obere Oeffnung der tönenden Cavität in der Luftröhre vorstellen sollte.

*) L'Institut. № 212, p. 179. № 218, p. 255.

Hiermit konnte er, nach einiger Uebung, Töne von zwei Octaven hervorbringen. Aber aufklärende neue Resultate für dieses künstliche und in Betreff seiner theoretischen Einzelheiten sehr verwickelte Tonorgan, haben diese Versuche nicht geliefert. Durch Versuche an einer Person, die durch eine nothwendig gewordene chirurgische Operation eine Oeffnung in der Trachea bekommen hatte, mittelte er aus, dass die Luft in der Luftröhre bei der gewöhnlichen Redestimme eine Pression hatte, die einer Wassersäule von 13 Centimeter Höhe entsprach, bei einer stärkeren Anstrengung der Stimme wurde die Pression stärker, und beim Reden mit sehr leiser Stimme, fiel sie bis auf 3 Centimeter *).

Neue Art, die Bewegung tönender Körper sichtbar zu machen.

Strehlke **) hat eine neue Art, die Bewegung tönender Körper sichtbar zu machen, angegeben, bei der auch solche Bewegungen bemerkt werden, die mit der Oberfläche des tönenden Körpers parallel sind. Er siebt auf die Oberfläche von Wasser eine äusserst dünne Lage von Lycopodium, so dünn, dass die Körner nicht in völlige Berührung kommen. Dann nimmt er mit einem Glasrohr einen Tropfen davon, welcher auf seiner Oberfläche einen Theil des Ueberzugs mitführt, und lässt ihn auf die Oberfläche eines tönenden Körpers, z. B. auf eine Scheibe fallen. Das Lycopodium zeigt dann eine einzige kreisförmige Bewegung an, wenn der Ton mässig stark ist, von einem sehr starken Ton theilt sie sich aber in mehrere. Gelangen zwei solcher Tropfen auf beide Seiten eines Ruhepunkts,

*) L'Institut. № 222, p. 394.

**) Poggend. Ann. XL, 146.

so geschieht ihre Kreisbewegung in entgegengesetzter Richtung. Wird der Tropfen auf eine Klaviersaite gebracht, so dass er anhaftet, so bekommt er beim Anschlag der Saite einen Auswuchs, und rotirt darauf während dem Tönen der Saite in solcher Richtung, dass die Saite seine Rotations-Achse ist.

Licht. Theorie für Farben in dünnen Blättern.

Die Theorie der Entstehung von Farben in dünnen Blättern, die bereits von Young und Fresnel von der Undulations-Theorie aus behandelt worden, ist ausführlicher von Airy*) entwickelt worden. Die Probleme, welche er zu ermitteln gesucht hat, sind folgende:

1) Wenn Lichtwellen auf zwei Glasscheiben fallen, die durch einen sehr kleinen Zwischenraum von einander entfernt sind, so wird ein Theil davon von der unteren Fläche der oberen Glasscheibe, und ein anderer Theil von der obern Fläche der unteren Glasscheibe zurückgeworfen. Beide interferiren. Die Intensität beider zusammen zu finden.

2) Die Intensität des, unter den vorhergehenden Umständen von der unteren Glasscheibe gebrochenen Lichts zu finden.

3) Zwei rechtwinklige oder beinahe rechtwinklige Glasprismen werden mit der Hypotenuse so nahe, wie möglich, zusammengebracht, ohne sie zu berühren. Das Licht fällt auf eine solche Weise ein, dass der Winkel, unter welchem das Licht auf die Fläche der Hypotenuse fällt, mit dem Winkel der totalen Reflexion beinahe gleich ist.

*) Poggend. Ann. XLI, 412. Auszug aus Airy's Mathematical Tracts.

Ein Theil des Lichts wird von dem oberen Prisma zurückgeworfen, ein Theil von dem unteren gebrochen. Den Ausdruck für die Intensitäten von beiden zu finden.

Es ist nicht möglich, über die mathematische Lösung dieser Probleme hier Rechenschaft zu geben. Sie ist sehr klar und gibt zugleich die Theorie für gefärbte Ringe.

Leichte Art, gefärbte dünne Häute hervorzubringen.

Als Beispiel der Eigenschaft von dünnen Häuten, das Licht in Farben zu brechen, pflegt man Seifenblasen von einer gewissen Dünne zu blasen, aber diese zerspringen im Augenblick nachher. Vor mehreren Jahren wurde in Schweigger's Journal angegeben, dieselben aus Harz zu blasen, indem man dieses geschmolzen erhalte und mit einer warmen Pfeife ausblase. Diese werden jedoch nur schwierig dünne erhalten, und sie zerspringen auch beim Wechsel der Temperatur. Böttger*) hat dieses dadurch nun verbessert, dass 1 Theil Colophonium mit $1/8$ Th. klaren Leinöls zusammengeschmolzen wird, und von diesem Gemisch, welches bis $+ 96^{0}$ bis $+ 98^{0}$ erwärmt ist, werden mit einer warmen Thonpfeife Kugeln geblasen, die man vorsichtig auf einen polirten Tisch legt, wenn sie ihr Farbenspiel bekommen haben. Sie können dann unverändert aufbewahrt werden. In Ermangelung eines polirten Tischs kann man die Unterlage mit Lycopodium bestreuen. Diese Kugeln können auch mit Wasserstoffgas gefüllt werden, wo sie dann in der Luft aufsteigen, oder auch mit Knallgas, und verbrennen dann beim Anzünden mit Knall.

*) Pharm. Centralblatt, 1838, S. 110.

Ritchie*) hat eine äusserst leichte Art, gefärbte Ringe hervorzubringen, beschrieben, die darin besteht, dass man 2 runde Scheiben von dünnem Spiegelglas und 6 bis 8 Zoll im Durchmesser wählt, die eine davon ¼ Zoll breit im Umkreise mit Blattgold belegt, dann die andere auf diese legt, und beide mittelst einer passenden Vorrichtung im Mittelpunkte zusammendrückt. Ritchie wendet dazu einen rechtwinkligen Rahmen von Eisen oder Messing an, der mit Schrauben versehen ist, welche die Scheiben im Mittelpunkte bis zur völligen Berührung zusammenpressen. Werden sie dann so gehalten, dass das Licht schief auf die Glasscheiben einfällt, so sieht man die gefärbten Ringe, welche in übereinander liegenden Kreisen, den dunklen Fleck im Mittelpunkte umgeben. Die gewöhnliche Art, sie mit einer gegen eine flache Scheibe gelegte Linse von langer Brennweite, hervorzubringen, hat die Schwierigkeit, dass eine solche Linse theuer und schwer anzuschaffen ist.

Leichte Art Newton's gefärbte Ringe hervorzubringen und die feinen Linien in dem Farbenspectrum zu sehen.

Die feinen Linien im Farbenspectrum erhält Ritchie auf die Weise, dass man durch ein Prisma von gutem Flintglas mit einem Winkel von 70 bis 80 Grad, gegen eine Spalte sieht, die in einem verschlossenen Fensterladen zwischen zwei dünnen Metallscheiben mit sehr ebenen Kanten gebildet ist, indem man den stumpfen Winkel des Prismas dicht vors Auge hält. Die feinen Linien erscheinen dann sehr deutlich, und wird vor die Spalte eine mit gasförmiger salpetriger Säure gefüllte Flasche gestellt, so dass dadurch das Tages-

*) L. and E. Phil. Mag. X, 183.

licht einfällt, so werden die dunklen Linien nicht allein stärker sondern auch zahlreicher; man kann sie so dicht bekommen, dass das Gesichtsfeld gestreiftem Zeuge gleicht.

Interferenz-Versuch von Talbot.

Talbot*) hat ein neues Interferenz-Phänomen beschrieben und erklärt. Man macht in eine Karte ein cirkelrundes Loch, so gross wie die Pupille im Auge. Die eine Hälfte dieser Oeffnung wird mit einem sehr dünnen Glasblättchen bedeckt, so wie es z. B. beim Glasblasen vor der Lampe durch das stärkere Ausblasen der Kugeln mit Leichtigkeit erhalten wird. Betrachtet man nun durch diese Oeffnung das Farbenspectrum von einem Prisma mit mässiger Dispersion, so sieht man das Farbenspectrum seiner ganzen Länge nach mit solchen schwarzen Strichen bedeckt, wie sie salpetrige Säure und Jodgas hervorbringen. Die Ursache davon ist nach Talbot wahrscheinlich die, dass die Hälfte des Lichts, welche durch das Glasblatt gegangen ist, in seiner Undulation bis zu einem gewissen Grade, der mit A ausgedrückt werden kann, zurückgehalten worden ist. Nennen wir nun L die Wellenlänge eines gewissen gefärbten Strahls, die viel kleiner als A ist. L wächst nun allmälig von dem violetten Licht bis zu dem rothen. Der Quotient $\frac{A}{L}$ müsste dann abwechselnd eine ganze Zahl, ein Bruch, wieder eine ganze Zahl, ein Bruch, und so abwechselnd weiter werden. Wenn er eine ganze Zahl ist, so stimmen die beiden Lichthälften in ihrer Undulations-Phasis überein, liegt er aber mitten zwischen zwei ganzen Zahlen, so finden sich die

*) L. and E. Phil. Mag. X, 364.

beiden Lichthälften in entgegengesetzten Phasen, wo dann die der Stelle angehörige Farbe ganz und gar verschwinden und durch eine dunkle Zone ersetzt werden muss.

Beugung des Lichts.

Knochenhauer*) hat einfache Berechnungsformeln für die Bestimmung der Stellen der Maxima und Minima in der Beugung des Lichts geliefert, die sich auf Fresnel's Beobachtungen gründen.

Gesetze für den Durchgang d. Lichts durch nicht krystallisirte Media.

Kelland**) hat die Gesetze für das Durchlassen sowohl des Lichts, wie der Wärme durch nicht krystallisirte Media, mathematisch behandelt.

Polarisation des Lichts u. s. w.

Neumann***) hat Beobachtungen über den Einfluss der natürlichen Flächen der Krystalle auf reflectirtes Licht, und über die Intensität sowohl der gewöhnlichen, wie aussergewöhnlichen Strahlen vorgelegt.

Babinet†) hat die circuläre Doppelbrechung behandelt, und Dove††) das Phänomen beschrieben, welches sich bei zweiachsigen Krystallen im circulär polarisirten Lichte zeigt.

Müller†††) hat gezeigt, dass die epoptischen Figuren, welche in verschiedenen Arragonit-Krystallen, ohne vorhergegangene Polarisation des Lichts erscheinen, ein wirkliches Polarisations-Phänomen sind, darauf beruhend, dass sich in den Krystallen ein dünnes Blättchen durch He-

---

*) Poggend. Ann. XLI, 103.

**) L. and E. Phil. Mag. X, 336.

***) Poggend. Ann. XLII, 1.

†) Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Academie des Sciences, 1837, I, 900.

††) Poggend. Ann. XL, 482.

†††) Poggend. Ann. XLI, 110.

mitropie zwischen zwei doppelt brechenden Prismen, deren Achse eine andere Richtung wie das Blättchen hat, eingewachsen befindet, und es ist ihm geglückt, dasselbe mit zusammengefügten Theilen von Kalkspath nachzumachen.

Neumann *) hat das photometrische Verfahren, die Intensität der gewöhnlichen und aussergewöhnlichen Strahlen, so wie auch die des reflectirten Lichts zu messen, ausführlicher abgehandelt.

Babinet **) hat von der Undulations-Theorie und der Interferenzlehre aus die meteorischen Lichterscheinungen behandelt, als Nebensonnen und den Kreis, worin sie sich befinden, die Höfe um den Mond, einfache und mehrfache Regenbogen.

Mile ***) hat die Richtungslinien für das Sehen abgehandelt.

Von Arbeiten dieser Art Auszüge zu liefern, die für den, welcher sich mit diesem Theil der Physik beschäftigt, nicht ganz unzureichend, für den aber, welcher nur den allgemeinen Fortschritten der Wissenschaft zu folgen beabsichtigt, wenig begreiflich sein würden, ist mir nicht möglich; ich muss mich also begnügen, anzuführen, dass diese Arbeiten gemacht worden sind, und auf sie verweisen.

Licht von erhitzten Kalkcylindern.

Pfaff †) hat über die Hervorbringung des Lichts auf erhitzten Kalkcylindern Untersuchungen angestellt, und einen ganz einfachen und gefahr-

*) Poggend. Ann. XL, 497.

**) Comptes rendus I, 638.

***) Poggend. Ann. XLII, 37 und 235.

†) Poggend. Ann. XL, 517.

losen Apparat beschrieben, um dabei Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, die aus getrennten Behältern zugeleitet werden und sich erst beim Ausströmen vermischen, anzuwenden. Die Gase werden unter einem Winkel von etwa 20° aufwärts ausgeblasen, so dass die am stärksten erhitzte Stelle des Cylinders höher steht, als das Blasrohr von dem sie dann nicht beschattet werden. Pfaff hat mehrere Brennmaterialien mit dem Wasserstoffgase verglichen, nemlich das Gas von Steinkohlen, vom Aether und vom wasserfreien oder fast wasserfreien Alkohol. Die Vergleichung geschah mit Rumford's Photometer, bei dem die Stärke des Schattens das Messungsprincip ist, und wodurch sie zwar nicht absolut genau aber doch in den relativen Maassen ziemlich zuverlässig werden konnte. Es ergab sich als Resultat, dass, wenn die Flamme eines Wachslichtes (wovon 6 auf 1 Pfund gehen) zur Einheit genommen wurde, sich der Totaleffect von der Wasserstoffgasflamme dazu verhielt = 153, von der Aetherflamme = 76, der Alkoholflamme = 69 und der von Steinkohlengas = 19. Pfaff glaubt, dass diese Zahlen mit 4 multiplicirt werden müssten, wenn es sich um die Vergleichung des am stärksten leuchtenden Puncts auf dem Cylinder mit einem Punct der Wachslichtflamme handele. Die Ursache des grossen Unterschieds in dem Lichterregungsvermögen von Wasserstoffgas und Steinkohlengas kann nicht aus einem Unterschied des Volums vom Wasserstoffgas in der Flamme, welches ausserdem durch die zugleich verbrennende Kohle ersetzt werden müsste, erklärt werden, und dürfte also in dem Umstande liegen, dass das Wasserstoffgas in

dem Augenblick seiner Verbindung mit Kohle bereits schon vorher, durch die elektrochemische Neutralisation, einen bedeutenden Theil seines Wärme erregenden Vermögens verloren hat. **Pfaff** versuchte ausser Cylindern von Kalkerde (die aus Kreide gebildet und dann gebrannt waren), auch Cylinder von Talkerde, feuerfestem Thon und ungebrannter Kreide, die alle in hohem Grade von der Kalkerde übertroffen wurden.

Mangel des Sehvermögens, Farben nicht wohl zu unterscheiden.

Ueber das bei manchen Personen mangelnde Vermögen, die Farben richtig zu unterscheiden und zu beurtheilen, sind von **Seebeck** *) verschiedene recht interessante Versuche angestellt worden. Die Versuche wurden angestellt mittelst 60 Stück Papierstreifen, die mit verschiedenen Tönen der Hauptfarben gefärbt waren, und die er jede für sich nach den Hauptfarben zusammenlegen liess; dabei hatte er Gelegenheit nicht weniger als 13, mit diesem Fehler in ungleichem Grade behaftete Personen anzuwenden. Er konnte dabei nicht entdecken, dass der Fehler bei ihnen durch ein Vermögen ersetzt werde, etwas zu unterscheiden, was sich vielleicht für gewöhnliche Augen weniger klar zu erkennen gab. Das allgemeine Resultat seiner Untersuchung wird im Folgenden ausgedrückt: Ausser solchen Personen, die in der Bestimmung von Farben Schwierigkeit haben, ohne jedoch verschiedene Farben für einerlei zu halten, gibt es nicht selten andere, welche bestimmt verschiedene Farben mit einander verwechseln. Aber so wohl in der Art wie in dem Grade der Verwechselung finden Verschie-

*) Poggend. Ann. XLII, 177.

denheiten statt. In Betreff der Farbenart, die verwechselt wird, können diese Personen in 2 Klassen getheilt werden.

Zu der einen von dieser gehörten 8 von den untersuchten 13 Personen. In dem Grade der Verwechselung waren sie sehr ungleich, aber alle verwechselten dieselben Arten von Farben. Diese waren:

Hell Brandgelb mit rein Gelb.

Tief Brandgelb und Hellgelb — oder Braungrün und Gelbbraun.

Rein Hellgrün, Graubraun und Fleischfarben.

Rosenroth, Grün (mehr ins Blaue als ins Gelbe) und Grau.

Carmoïsin, Dunkelgrün und Haarbraun.

Blaugrün und schmutzig Violett.

Lilla und Blaugrau.

Himmelblau, Blaugrau und Lillagrau.

Diese haben einen sehr unvollkommenen specifischen Eindruck für Farben im Allgemeinen, besonders für Roth und dessen Complementfarbe Grün, welche sie mit Grau verwechseln; darauf für Blau, welches ihnen schwer wird, von Grau zu unterscheiden. Am deutlichsten bemerken sie Gelb, wiewohl auch diese Farbe in ihren Augen weniger, als in einem gewöhnlichen Auge, von dem Eindruck des Farbenlosen abzuweichen scheint.

Die andere Klasse hat mit der vorhergehenden die Aehnlichkeit, dass sie am besten Gelb unterscheidet. Sie unterscheidet Roth etwas besser und Blau etwas schlechter vom Farblosen, als die vorhergehende, aber sie unterscheiden Roth viel unvollkommener von Blau. Sie hat, was bei der ersten Klasse nicht der Fall ist, einen geschwäch-

ten Eindruck von den am wenigsten gebrochenen Strahlen in dem Farbenspiel, und darauf beruht hauptsächlich ihr Unterschied von der ersten Klasse, was auch die Farben erklärt, die sie verwechseln; diese sind:

Hell Brandgelb, Grüngelb, Braungelb und reines Gelb.

Starkes Braungelb, Gelbbraun und Grasgrün.

Ziegelroth, Rostbraun und dunkel Olivengrün.

Zinnoberroth und Dunkelbraun.

Dunkel Carminroth und Schwarzgrün.

Fleischroth, Graubraun und Blaugrün.

Mattes Blaugrün und Grau (ins Braune).

Gelbliches Roth und reines Grau.

Rosenroth, Lilla, Himmelblau und Grau (ins Lilla).

Carmoïsin und Violett.

Dunkles Violett und Dunkelblau.

Wärme. Theorie über ihre Natur.

Während die Undulations-Theorie den theoretischen Begriffen von den Phänomenen des Lichts und der Wärme bewunderungswürdige Fortschritte verleiht, bleibt hier und da ein Vertheidiger der Ansicht von ihrer Materialität übrig *). Barton hat die letztere Ansicht besonders in Rücksicht auf die Wärme zu unterstützen gesucht. Er nimmt an, dass die Wärme eine Materie sei, deren kleinsten Theile oder Atome sehr klein seien im Vergleich mit den Atomen der wägbaren Körper, und dass die letzteren ebenfalls sehr klein seien im Vergleich mit ihrem Abstande von einander in einem festen Körper. Er nimmt ferner eine Attraction zwischen den Atomen der Wärme und

*) E. and L. Phil. Mag. X, 342.

den wägbaren Atomen an, so wie eine Repulsion zwischen den Atomen der Wärme, welche letztere mit der Entfernung in grösserem Verhältniss abnehme, als die Attraction.

Wenn ein Wärme-Atom sich dem Atom eines festen Körpers nähert, so beruht es auf der Richtung seiner Bewegung, ob es bis zu dem Atom des festen Körpers gelange und dableibe, oder um dasselbe eine Bahn von ellypsoïdischer oder hyperboloïdischer Form beschreibe. Entweder ruht es neben dem Atom oder es beschreibt seine Bahn um dasselbe unaufhörlich, bis es, durch irgend eine äussere Kraft daraus gerückt, entflieht. Bis dahin ist die Wärme in dem Zustande, worin wir sie gebunden nennen. Wenn der feste Körper, um dessen Atome die Atome der Wärme laufen, gestossen oder gerieben wird, so werden die letzteren aus ihrer Bahn gezwungen und entfliehen aus der Attractions-Sphäre des Körpers, dem sie angehörten. Dadurch entsteht Wärme bei der Friction.

Nehmen wir an, dass wägbare Atome länglich seien, das heisst eine Achse länger haben als die übrigen, so müssten die Wärme-Atome vorzüglich um die Mitte der Länge angesammelt werden, und hierdurch wird das sonderbare, von Mitscherlich dargelegte Factum erklärt, dass krystallisirte Körper durch Wärme nicht gleich in allen Richtungen ausgedehnt werden. Ich habe hiermit nur ein Probestück von Barton's Fictionen gegeben, und verfolge sie nicht weiter. — Eine analoge Ansicht, mit Ausnahme der Rotation des Lichts oder der Wärme, ist von Cooper*) aufgestellt worden.

*) L. and E. Phil. Mag. X, 355.

Strahlende Wärme.

Im letzten Jahresberichte, S. 14 führte ich das Hauptresultat von Melloni's Arbeiten über die Polarisation der strahlenden Wärme mit der Bemerkung an, dass der Versuch selbst noch nicht mitgetheilt worden sei. Dies ist nun geschehen mit der, diesem ausgezeichneten Naturforscher eigenthümlichen Klarheit in der Darstellungsweise *). Durch die zahlreichen Thatsachen, welche in dieser Abhandlung enthalten sind, ist die Polarisation der strahlenden Wärme bestätigt und die allgemeinen Gesetze dafür entwickelt worden. In Betreff der Interferenz der Wärmestrahlen hat er nichts entdecken können. Melloni schliesst diese wichtige Arbeit mit einer Vergleichung zwischen den Licht- und Wärmestrahlen, die ich mit seinen eigenen Worten anführen will.

„Betrachtet man die ganze Reihe von Thatsachen, die gegenwärtig die Wissenschaft von der strahlenden Wärme ausmachen, so ergibt sich, dass die Wärme fortgepflanzt, zurückgeworfen, gebrochen und polarisirt wird, ganz auf dieselbe Weise, wie das Licht, und wenn dieses nicht immer bemerkt wird, so beruht es entweder darauf, dass die meisten Körper mehr oder weniger atherman sind (d. h. die Wärmestrahlen nicht durchlassen), oder auf der eignen Art, wie die Wärme von ihnen absorbirt wird.

Einige wenige Media, z. B. Luft und Kochsalz, lassen alle Arten von Strahlen des Lichts und der Wärme gleich durch; aber die meisten verhalten sich gegen das strahlende Licht und die strahlende Wärme sehr ungleich, einige lassen

*) Annales de Ch. et de Phys. LXV, 5—68.

mehr Lichtstrahlen als Wärmestrahlen durch, andere umgekehrt. Es gibt Körper, die alle Lichtstrahlen absorbiren und gewisse Wärmestrahlen durchlassen, so wie vollkommen durchsichtige Körper, die alle Wärmestrahlen zurückhalten.

Aehnliche Unterschiede zeigen sich in der zerstreuenden Zurückwerfung, welche beide Arten von Strahlen auf der Oberfläche dunkler und athermaner Körper erleiden; denn wir finden vollkommen weisse Körper, welche äusserst ungleiche Proportionen von Wärmestrahlen zurückwerfen oder absorbiren, je nach der ungleichen Beschaffenheit dieser Wärmestrahlen *), während diese Körper alle Arten von Lichtstrahlen in demselben Verhältnisse zurückwerfen, welches man gerade aus der Abwesenheit aller Farbe erkennt.

Andere, von der Absorption herrührende Verschiedenheiten zeigen sich bei der Polarisation der Strahlen beider in Turmalinen. Die beiden Büschel, in welche sich die Lichtstrahlen theilen, verändern sich während ihres progressiven Eindringens in die Turmalinscheiben auf eine solche Weise, dass der gewöhnliche Strahlenbüschel ganz und gar absorbirt wird, und der aussergewöhnliche oder der polarisirte allein heraus kommt, welche Farben auch das auffallende Licht haben mag. Dasselbe findet nicht mit Wärmestrahlen statt, deren beide Büschel in denselben polarisi-

*) Ich muss hier daran erinnern, dass unter Wärmestrahlen von ungleicher Beschaffenheit, die den verschiedenen Stellen im Spectrum prismaticum angehörigen Wärmestrahlen, und also dasselbe, was für Lichtstrahlen unter ungleich gefärbten Strahlen verstanden wird.

renden Medium bald eine ganz ungleiche, bald eine vollkommen gleiche Absorption erleiden, wodurch grosse Verschiedenheiten in den Polarisationserscheinungen entstehen, je nach der ungleichen Beschaffenheit der Wärmestrahlen.

Die Polarisation wird für alle Arten von Strahlen gleich, so bald sie mit Reflections- oder Refractions-Kräften, die von dem Absorptions-Vermögen des Mediums ganz unabhängig sind, hervorgebracht wird. Dasselbe geschieht, wenn die Absorption keine Wirkung auf die Reflection ausübt. Die Versuche zeigen, dass die zerstreuende Reflection, bei der die Absorption eine so grosse Rolle spielt, bei den ungleichen Arten von Wärmestrahlen bedeutend variirt; aber die Portion der auffallenden Strahlen, welche von der polirten Oberfläche von Steinsalz und andern durchsichtigen Körpern auf regelmässige Weise zurückgeworfen wird, ist für alle besonderen Arten von Licht- und Wärmestrahlen gleich.

Alle Körper, die der strahlenden Wärme ausgesetzt werden, werden davon erwärmt und behalten noch einige Zeit die erhaltene Wärme, nachdem schon das Strahlen aufgehört hat. Aber es findet nur bei sehr wenigen, den Strahlen des Lichts ausgesetzten Körpern statt, dass sie davon eine Portion zurückhalten und sich im Dunkeln leuchtend zeigen. Das allgemeine Verhalten besteht darin, dass das Licht in demselben Augenblick, in welchem es absorbirt wird, verschwindet.

Endlich findet man, dass die absorbirte Wärme, so zu sagen, ihre Natur verändert hat. Sie bringt dann einen gleichartigen Strom hervor und ihre Fortpflanzungsweise hat einen ganz anderen Cha-

racter angenommen, die man der strahlenden Durchlassungsweise entgegengesetzt nennen kann. Die absorbirte Wärme schleicht sich nach allen Richtungen durch den Körper, und pflanzt sich mit derselben Langsamkeit fort, wie die durch Berührung mitgetheilte Wärme. Das strahlende Licht und die strahlende Wärme dagegen sind ein Gemisch von ungleichartigen Strömen, sie gehen nur in geradliniger Richtung, sie durchlaufen jeden Abstand in einer unmessbar kurzen Zeit, und erleiden keine Art von Einwirkung durch die mehr oder weniger heftige Bewegung, worin das Medium, durch welches sie gehen, sich befinden kann *).

Mit wenig Worten: die Gesetze für diese zwei grossen Naturkräfte, und die Modificationen, welchen sie durch die Einwirkung von wägbaren Materien unterliegen, sind dieselben, so lange sich ihre Strahlen frei bewegen können; aber grosse Verschiedenheiten entstehen zwischen ihnen, sobald der strahlende Zustand auf der Oberfläche der Körper oder in deren innerer Masse unterbrochen wird."

Suerman **) hat Versuche über die specifische Wärme der Gase angestellt und sich dabei einer, Specifische Wärme der Gase.

---

*) Ganz entgegen dieser unbestreitbaren Angabe und sich verwundernd, dass Melloni nicht darauf gekommen sei, hat Reade (E. and L. Phil. Mag. X, 184), vorgeschlagen, die Wärme-Strahlen von den leuchtenden mittelst eines Blasebalgs wegzublasen, um bei der Anwendung eines Sonnen- oder Knallgas-Microscops die Erhitzung der Objecte zu vermeiden. Aus seinen Versuchen ist es offenbar, dass er sich in der aus dem strahlenden in den absorbirten Zustand übergegangenen Wärme geirrt hat.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 315.

vor einiger Zeit von Apjohn angewandten Methode bedient, die specifische Wärme nemlich aus der Temperatur, die das Wasser annimmt, wenn das Gas bei einem gewissen Druck und einer gewissen Temperatur in einem fortgehenden Strom davon abdunstet, zu berechnen. Die Versuche über die Wärmecapacität der Gase haben im Allgemeinen die Schwierigkeit, dass so manche Umstände beitragen, darin Beobachtungsfehler zu veranlassen, die, wie man sie auch zu vermeiden suchen mag, in Betreff ihres Einflusses, wegen der sehr geringen Menge von Materie, womit der Versuch ausgeführt werden soll, dennoch sehr gross werden. Die hier gewählte Methode wenn sie auch in Rücksicht des Bewegungs-Princips richtig ist, hat den unabhelfbaren Fehler, dass die abdunstende Wasserfläche, deren Temperatur das Berechnungsprincip geben soll, durch die Radiation von dem Apparat, worin es eingeschlossen ist, beständig erwärmt wird. Dies ist das Resultat, zu welchem Suerman gekommen ist, ungeachtet seine Versuche im Uebrigen mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt zu sein scheinen. Daher sind alle Zahlen zu hoch ausgefallen, und sie können auch nicht als relativ richtig betrachtet werden, weil die Radiation das Resultat in dem Maasse mehr verändert, in welchem die Temperatur der Verdunstungsfläche niedriger wird. Ich halte es daher für zwecklos, das tabellarische Resultat hier anzuführen.

Thermometer, Verrückung des Nullpunkts.

Ueber den, in mehreren dieser Jahresberichte erwähnten Umstand, dass in zugeblasenen Thermometern der Gefrierpunkt, und mit ihm alle anderen Grade, nach einiger Zeit um einen Bruch

von einem Grade oder selbst bis zu einem Grade erhöht gefunden wurde, hat Legrand *) eine aufklärende Untersuchung angestellt, deren Resultate folgende sind:

1. Die Verrückung des Nullpunkts findet gleich statt, wenn Thermometer sich in einer wenig veränderlichen Temperatur befinden, oder wenn sie den Temperatur-Veränderungen der äusseren Luft ausgesetzt werden. In beiden Fällen ist die Verrückung dieselbe, unter übrigens gleicher Beschaffenheit der Thermometer.

2. Die Zeit in welcher die Verrückung ihr Maximum erreicht, variirt nach den verschiedenen Thermometern, aber sie scheint nicht über 4 Monate hinaus zu gehen. Nach dieser Zeit erhält sich das Thermometer mit Sicherheit unverändert.

3. Die Grösse der Verrückung ist veränderlich, aber der Unterschied beruht weniger auf der Form des Reservoirs, als auf der Art des Glases und seiner Dicke, vielleicht auch auf der Wiedererhitzung, die das Glas während dem Auskochen des Quecksilbers erfährt.

4. Bei Thermometern von *gewöhnlichem Glas* beträgt die Verrückung 0,3 bis 0,5 von einem Grade, aber bei denen von dem leichter schmelzbaren Glas, welches in Frankreich Krystallglas genannt wird, findet eine Verrückung so selten statt, dass sie, wenn sie geschieht, als zu den weniger gewöhnlichen Ausnahmen gehörig betrachtet werden kann.

5. Die Verrückung erfolgt nicht gleichförmig. Am stärksten ist sie gleich nach dem Zublasen

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, p. 368.

des Thermometers; nzwischen schreitet sie so langsam fort, dass von einem Tage bis zu dem andern davon nichts entdeckt werden kann.

6. Ein Thermometer, an dem die Verrückung beendigt ist, bekommt durch Erhitzen bis zum Siedepunkte des Quecksilbers den Nullpunkt an derselben Stelle wieder, wo er sich unmittelbar nach dem Zublasen befand, aber darauf erleidet er allmälig eine neue Verrückung.

7. Wenn das Thermometer nach dem Erhitzen bis zum Kochen des Quecksilbers nicht schnell in der Luft abgekühlt, sondern in ein Bad von kochendem Oel gesetzt und damit langsam abkühlen gelassen wird, so verrückt sich der Nullpunkt viel höher, und um so höher, je höher die Temperatur war und je langsamer die Abkühlung geschah. Wird aber dieses mit derselben Hitze und gleicher Abkühlungszeit mehrere Male wiederholt, so geht der Nullpunkt durch diese Wiederholungen nicht höher. Auch Thermometer von Krystallglas erleiden eine gleichartige, aber dem Grade nach geringere Verrückung. Bei gewöhnlichem Glase kann dieser bis zu 1°,4 gehen, bei Krystallglas bis zu 1°,1, also bis etwa zu 1°,1 mehr, als die gewöhnliche Verrückung. Aus diesem Grunde kann man sich auf Bestimmungen höherer Temperaturen mit Quecksilber-Thermometern nicht wohl verlassen, wenn nicht, durch hinterher angestellte Vergleichungen mit den Angaben des Thermometers bei niedrigeren Wärmegraden, eine Correction gemacht wird.

8. Ein auf diese Weise behandeltes Thermometer verändert sich in der Luft nicht mehr; aber durch Erhitzung bis zum Siedepunkte des Queck-

silbers geht es fast bis zu seinem ersten Nullpunkte zurück, (vollkommen geschieht dies niemals) und nach einiger Zeit wird der Nullpunkt verrückt, aber nicht bis zu demselben Grade wie zuvor. Wenn es dagegen dann einer neuen Erhitzung und langsamen Abkühlung unterworfen wird, so bekommt es denselben Verrückungsgrad, wie das erste Mal, wieder.

9. Wenn bei diesen Versuchen die Temperatur noch lange nicht bis zu $+300^0$ geht, so ist die Verrückung des Nullpunkts auch um so geringer.

10. Diese Verrückungen finden in nicht zugeblasenen, ganz offenen Thermometern eben so wohl statt, obgleich sie darin vielleicht nicht völlig so gross werden. Sie beruhen also nicht auf einem Atmosphären-Druck. Die Ursache des Phänomens liegt daher ganz und gar in der Natur des Glases, welches auch nach seiner Verschiedenheit darin Veränderungen bewirkt.

Despretz *) hat, dem Anschein nach, noch genauere Beobachtungen über die Verrückung des Nullpunkts gemacht. Aus seinen Versuchen hat er geschlossen, dass 4 Monate für die Beendigung der Verrückung eine zu kurze Zeit seien. Bei zwei Thermometern, an denen $1/100$ von 1 Grade mit einiger Sicherheit bestimmt werden konnte, fand er den Nullpunkt nicht nur in fortfahrender Erhöhung, sondern er fand auch, dass er von Zeit zu Zeit, durch Veränderungen in der Temperatur der Atmosphäre, während dem Sommer erniedrigt und während dem Winter erhöht wurde, so dass die Veränderung in dem Glase, worauf dies be-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 315.

ruht, beständigen Oscillationen unterworfen is je nachdem das Thermometer höheren oder ni drigeren Temperaturen ausgesetzt wird, und daher nöthig wird, den Nullpunkt des Therm meters jedes Mal zu bestimmen, so oft man ein völlig richtige Bestimmung der Grade machen will So fand er, dass, wenn man zuerst den Null punkt nimmt, dann den Siedepunkt und hierau aufs Neue den Nullpunkt, der letztere verrück ist, so dass die Veränderungen, welche Le grand bei grossen Temperatur-Verschiedenheiten beobachtet hat, auch bei geringeren proportional eintreffen, wenn man für deren Beobachtung hinreichend empfindliche Thermometer hat.

Den Nullpunkt bestimmt Despretz durch Einsenkung des ganzen Thermometers in ein hölzernes Gefäss mit grobem, im Schmelzen erhaltenen Eispulver, von dem das Wasser abfliessen und abtropfen kann, indem er die stationäre Temperatur, welche dabei 30 bis 40 Minuten lang sich unverändert erhält, zum Nullpunkt bestimmt. Er macht auf die Eigenschaften mehrerer festen Körper aufmerksam, nach den durch die Temperatur bewirkten Volumveränderungen bei einer bestimmten Temperatur nicht absolut wieder dasselbe Volum, wie vorher, einzunehmen, wie dieses insbesondere für das Eisen constatirt ist.

Pouillet*) hat die von ihm erfundene Vorrichtung zur Messung der Wärme (Jahresb. 1838, S. 18) auch zur Messung von sehr niedrigen Temperaturen angewandt, z. B. zu der, die durch

*) L'institut, № 200.

Verdunstung der festen Kohlensäure entsteht. Diese Temperatur fand er

mittelst eines Luftthermometers mit einem Behälter von Glas . . . — 78°,89,

mittelst eines Luftthermometers mit einem Behälter von Platin . . — 78°,87,

durch Berechnung aus der Abweichung der Magnetnadel von einem thermomagnetischen Paar . . . . — 78°,75.

Als Gefrierpunkt des Quecksilbers wurde gefunden . . . . — 40°,5.

Die Luftthermometer waren so eingerichtet, dass sie für niedrige Temperaturen Quecksilber einsogen. Die eine Junctur des thermomagnetischen Paars stand in einem breiähnlichen Gemisch von Aether und fester Kohlensäure, und die andere in schmelzendem Eis. Die Uebereinstimmung in der Angabe des Luftthermometers und des thermomagnetischen Paars scheint die Anwendbarkeit des letzteren zu Temperatur-Messungen zu versprechen.

Gefrierpunkt von Salzlösungen.

Despretz *) hat den Gefrierpunkt von Salzlösungen, die beständig in gelinder Bewegung erhalten werden, untersucht und gefunden, dass er bei verschiedenen Versuchen in der Art sehr variiren kann, dass die Flüssigkeit bei einem Versuche eine, ein paar Grad niedrigere Temperatur bekommt, bevor sie erstarrt, als bei einem anderen; wenn man aber die Temperatur beobachtet, bei der das Gefrieren anfängt, so erhält man jedes Mal gewöhnlich dasselbe Resultat. Die ungleiche Löslichkeit der Salze, das Atomgewicht

*) Poggend. Ann. XLI, 492.

oder die Verwandtschaft zu Wasser scheinen dab auf die Erhöhung oder Erniedrigung des Gefrie punktes keinen Einfluss zu haben, wie man au der folgenden Vergleichung zwischen Flüssigke ten, die in 1000 Theilen 9,13 Theile der folgen den Salze enthielten, leicht erkennt. Das Gefrie ren der Lösung von kohlensaurem Kali fing an bei — 0,°19, von kohlensaurem Natron bei — 0°,24 von Kochsalz bei — 0°,36, von Chlorkalium be — 0°,22; wenn die Menge der Salze vervierfach wurde, so war der Gefrierpunkt — 0°,79, — 0°,95, — 1°,41 und — 1°,63. Mit 148 Theilen Salz auf 1000 Theile Wasser, fror kohlensaures Kali bei — 4°,86, Kochsalz bei — 9°,20 und Chlorkalium bei — 8°,91. Kohlensaures Natron setzte Krystalle von Salz ab, und konnte deswegen nicht mit in die Vergleichung aufgenommen werden.

Elektricität Verschiedenheit nach der verschiedenen Richtung der Ströme.

De la Rive *) hat eine besonders interessante Verschiedenheit in dem elektrischen Strom, nach der Richtung der positiven Elektricität in einem Leiter, der von einem schwachen hydroëlektrischen Strom durchfahren wird, bemerkt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Leitungsvermögen der Metalle abnimmt, wenn die Temperatur in dem Metall zunimmt, was auch bei geschmolzenen Metallen, z. B. beim Quecksilber, stattfindet, während es sich bei verschiedenen zusammengesetzten Körpern umgekehrt verhält, indem diese in fester Gestalt Nichtleiter sind, aber durch Schmelzen Leiter werden, so wie auch bei Flüssigkeiten, die um so besser leiten, je wärmer sie sind. De la Rive wollte untersuchen, welche

*) Poggend. Ann. XLII, 99.

Wirkung eine verschiedene Temperatur der metallischen Leiter bei dem Durchgang des elektrischen Stroms durch eine zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit ausübe. Er leitete darauf zwei Platinscheiben in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure und bog die Scheiben so, dass sie ausserhalb der Flüssigkeit, eine jede mit einer Spirituslampe, bis zum Glühen erhitzt werden konnten. Wenn ein Strom von einer 4 paarigen hydroëlektrischen Säule, unter Anwendung eines elektromagnetischen Multiplicators, hindurch geleitet wurde, so wich die Magnetnadel des letzteren 12° ab, wenn die Drähte kalt waren, aber 30°, wenn sie bis zum Glühen erhitzt wurden. Nun wurde die Lampe unter der Metallscheibe, welche die positive Elektricität leitete, ausgelöscht, aber die Abweichung der Magnetnadel blieb 30°, selbst nachdem diese Scheibe ganz erkaltet war. Wenn die Lampe von der negativen Scheibe weggenommen wurde, so ging sie wieder allmälig bis auf 12°. Wurde die positive Scheibe dann bis zum Glühen erhitzt, so blieb die Abweichung 12°, und stieg, wenn die negative Scheibe erhitzt wurde, wieder auf 30°. Mit anderen Metallen und anderen Flüssigkeiten wurden dieselben Resultate erhalten. Bei Strömen von stärkerer Intensität war der Unterschied weniger stark bemerkbar. Der Versuch zeigt jedenfalls, dass bei dem Gang der positiven Elektricität von einem Metall zu einer Flüssigkeit, durch die Temperatur des Metalls kein Unterschied entsteht, dass aber bei dem Uebergang von einer Flüssigkeit zu dem Metall, dieser durch eine höhere Temperatur des Metalls bedeutend erleichtert wird. Für die negative Elektri-

cität ist das Verhalten natürlicher Weise umgekehrt. Die Verschiedenheiten von dieser Beschaffenheit nach der verschiedenen Richtung des Stroms verdienen die grösste Aufmerksamkeit.

Elektrischer Strom in Flüssigkeiten.

Ueber die Fortpflanzung des elektrischen Stroms durch Liquida ist von Matteucci *) eine Reihe von Versuchen angestellt worden. Die hierin untersuchten Umstände sind folgende:

1. *Der Einfluss der Natur des flüssigen Körpers.* Er fand, dass geschmolzene Salze dasselbe Leitungsvermögen besitzen, wie deren bei 25° gesättigte Auflösung in Wasser, und dass in einem Gemisch von mehreren Salzen das Gemisch das Leitungsvermögen des am stärksten leitenden Salzes hat.

2. *In Beziehung auf das Volumen der Flüssigkeit* fand er, was auch schon vorher allgemein bekannt war, dass der Strom um so leichter geht, je kürzer der Weg ist, welchen die Elektricität in der Flüssigkeit zu durchlaufen hat, aber dass auf dieselbe Länge eine Vermehrung des Umfangs den Durchgang bis zu einem gewissen Maximum erleichtert, worüber hinaus der Umfang keinen Einfluss ausübt. Die Höhe des Liquidums über dem Durchgang des Stroms hat dabei einen grossen Einfluss, so dass, je höher sie ist, der Umfang um so mehr im Allgemeinen erweitert werden kann, bevor das Maximum erreicht wird, und durch Verdoppelung der Höhe kann man eine Abweichung der Magnetnadel bekommen, die der entspricht, welche durch eine halb so hohe Säule der Flüs-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 225.

sigkeit von einer Säule mit der doppelten Anzahl von Paaren bewirkt werden würde.

3. *In Rücksicht auf die Grösse der Oberfläche des Leiters in der Flüssigkeit*, so wird die Intensität mit dieser vermehrt, wie dieses auch schon lange bekannt gewesen ist.

4. *Die Einwirkung der Wärme* fand er von der Art, dass die Temperatur bis zu einem gewissen Maximum das Leitungsvermögen der Flüssigkeit vermehrt, über dieses Maximum hinaus aber keine Vermehrung mehr bewirkt. Je schlechter eine Flüssigkeit leitet, desto höher geht die zur Erreichung des Maximums nöthige Temperatur, und je besser sie leitet, desto mehr wird das Leitungsvermögen durch eine geringe Erhöhung der Temperatur vermehrt.

5. *Die Wirkung einer leitenden Unterbrechung in einer leitenden Flüssigkeit.* Die hindernde Wirkung, welche metallische Unterbrechungen (Diaphragmata) in der leitenden Flüssigkeit bewirken, hat er ganz so gefunden, wie sie De la Rive vor ihm angegeben hat, und wie sie in einigen der vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden ist. Matteucci hat daneben versucht, den Strom durch eine weniger leitende Flüssigkeit, die durch eine Schicht einer anderen, mehr leitenden unterbrochen war, zu leiten, und hat gefunden, dass das Verhalten auch da stattfindet, aber in einem viel höheren Grade, und dass dabei die Länge der Schicht von der besser leitenden Flüssigkeit keine sichtbare Wirkung ausübt. — Eine besser leitende Flüssigkeit, in der Mitte durch eine schlechter leitende unterbrochen, leitet wie die zuletzt erwähnte.

6. *Verschiedenheiten in dem leichteren Durchgang des Stroms nach entgegengesetzten Richtungen.* Wenn die Leiter in der Flüssigkeit ungleiches Volum haben, so geht der Strom leichter, wenn die positive Elektricität von dem schmäleren aus gegen den breiteren oder dickeren geht, als wenn sie in entgegengesetzter Richtung geht. Eben so, wenn der Strom durch eine übergelagerte Schicht einer schlechter leitenden Flüssigkeit über eine geht, die besser leitet, so geht er leichter, wenn die $+E$ von der ersteren aus zu der letzteren geht, als wenn sie in entgegengesetzter Richtung geht, und, wenn die Flüssigkeit nur eine einzige, aber von ungleichem Umfang in beiden Extremitäten ist, so geht der Strom am leichtesten, wenn die positive Elektricität von der schmäleren Extremität aus zu der breiteren geht. Ist die Flüssigkeit durch ein metallisches Diaphragma getheilt, so geht sie um so leichter, je näher dieses der Stelle liegt, wo die $+E$ in die Flüssigkeit geht, so dass, im Allgemeinen gesagt, der Strom immer dann am besten geht, wenn bei Unvollkommenheiten in der Leitung, die positive Elektricität von der weniger leitenden Seite aus zu der besser leitenden geht, als wenn die Richtung umgekehrt ist. Ein Theil dieser Umstände ist auch schon vor Matteucci, besonders von De la Rive, bemerkt worden.

Elektricität im luftleeren Raum.

Im Jahresberichte 1836, S. 16 führte ich Versuche über die Elektricität von Snow Harris an, durch welche derselbe die Erscheinungen der Frictions-Elektricität unter bestimmte Gesetze zu bringen suchte, und durch im luftleeren Raum angestellte Versuche die Meinung widerlegte, dass

die Luft Theil an den Repulsionen habe, die zwischen gleich elektrisirten Körpern stattfinden. Einige von seinen Versuchen sind in Berlin *) wiederholt worden, durch welche sich Harris Resultate bestätigen, z. B. dass ein isolirtes und elektrisches Goldblatt-Elektroscop im luftleeren Raume, gleichwie in der Luft, seine Blätter trennt und sie sehr lange getrennt hält, auch seinen elektrischen Zustand nicht verliert, wenn es nicht irgend einen isolirten Leiter in seiner Nachbarschaft hat, dessen ableitendes Vermögen fordert, dass der Abstand nicht eine gewisse Länge übersteige, die sowohl auf der mehr oder weniger vollständigen Auspumpung der Luft, als auch auf der Tension der freien Elektricität in dem Elektroscop beruht.

Elektrische Erscheinungen unter bestimmte mathematische Maasse gebracht.

Riess **) hat in derselben Absicht, wie Harris, Versuche angestellt, nemlich um mehrere der elektrischen Erscheinungen unter bestimmte mathematische Maasse zu bringen, und ist, wie es scheint, mit mehr Aufmerksamkeit zu Werke gegangen, um nicht durch unvermeidliche Beobachtungsfehler irre geführt zu werden. Aus seiner Arbeit kann ich nur die Resultate, zu denen sie geführt hat, hervorheben:

1. Die Repulsion einer anliegenden Kugel, durch die Innenseite einer geladenen elektrischen Batterie, ist dem Quadrate der Dichtigkeit der angesammelten Elektricität proportional. Dagegen ist die Repulsion einer, in einigem Abstande sich befindenden Kugel proportional dieser Dichtigkeit.

---

*) Poggend. Ann. XLI, 102.

**) Poggend. Ann. XL, 321.

2. Die Repulsion von der inneren Seite de Batterie gegen eine anliegende Kugel, welche zugleich von einer nicht elektrisirten Kugel angezogen wird, ist dem Quadrate der Dichtigkeit de angehäuften Elektricität proportional.

3. Die Schlagweite der Batterie ist der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität proportional.

4. Die Temperatur-Erhöhung, welche durch die Ausladung einer Batterie im Schliessungsdrahte hervorgebracht wird, ist proportional dem Product der Quantität in die Dichtigkeit der angehäuften Elektricität.

5. Die Temperatur-Erhöhung verschiedener, gleich langer Drähte desselben Metalls, durch welche dieselbe elektrische Entladung gegangen ist, verhält sich umgekehrt, wie die Biquadrate ihrer Halbmesser, oder die in den Drähten frei gewordenen Wärmemengen sind den Querschnitten derselben umgekehrt proportional.

6. Die Ablenkungen einer Magnetnadel, durch den Draht, der eine Batterie langsam entladet, sind abhängig von der Oberfläche der Batterie, und nehmen mit Zunahme derselben ab. Die Ablenkungen wachsen mit zunehmender Elektricitätsmenge, aber in einem *grösseren* als dem einfachen Verhältnisse.

Elektrischer Funken.

Ueber die Löcher, welche der elektrische Funke bei der Ausladung sowohl durch Karten- als Stanniol-Blätter schlägt, hat Osann *) verschiedene Versuche angestellt. Er fand, dass durch Karten nur ein Loch, durch Stanniol aber 2 und bisweilen 4 Löcher geschlagen werden. Aus den Ab-

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 242.

weichungen in den von ihm angestellten Versuchen wurde er zu dem Resultat geführt, dass jede dieser beiden Elektricitäten ihren eignen Weg geht, so bald kein Hinderniss entgegentritt, dass sie aber durch Widerstand gezwungen werden, den kürzesten Weg zu wählen, welcher dann gemeinschaftlich wird. Er scheint Ampere's Satz anzuwenden, dass zwei in gleicher Richtung gehende Ströme sich einander anziehen, und in entgegen gesetzter Richtung abstossen, auch wenn von negativer und positiver Elektricität die Rede ist, welche sich dann auch einander abstossen sollen, wenn sie in entgegen gesetzter Richtung gehen und dadurch veranlasst werden, dass bei starken Schlägen jede ihr Loch in den Stanniol, bis zu linienweiter Entfernung von einander, schlage. Aber diese Auslegung würde Ampère sehr bestreiten, denn er spricht nur von einer einzigen Elektricität, und meint, dass, wenn 2 Ströme von $+E$ denselben Weg nehmen, sie sich einander anziehen, aber abstossen wenn sie sich begegnen. Es lässt sich mit keiner Ansicht von der Natur des elektrischen Stroms reimen, dass sich $+E$ und $-E$ in entgegen gesetzter Richtung einander abstossen sollten, und welche Erklärung man auch über die Entstehung der doppelten Löcher und ihrer in entgegen gesetzter Richtung ausgebogenen Ränder wählen mag, so kann doch die Repulsion zwischen $+E$ und $-E$ niemals Gehör erlangen und niemals Anlass geben, mit Osann den Satz zu verwerfen, dass sich die entgegen gesetzten Elektricitäten in dem elektrischen Funken neutralisiren.

Contact-Elektricität.

Die Frage über die Erregung der hydroelektrischen Erscheinungen ist fortwährend noch ein

Gegenstand des Streits. In mehreren vorhergehenden Jahresberichten habe ich der Einwürfe erwähnt, welche gegen die Existenz einer Contact-Elektricität gemacht worden, während man die Wirklichkeit der elektrochemischen Theorie annimmt und den elektrischen Strom auf hydroëlektrischem Wege von den dabei in Wirksamkeit gesetzten chemischen Verwandtschaften, herleitet. Ich habe dabei bemerkt, dass, wenn die elektrochemische Theorie einigen Grund habe, sie als eine Nothwendigkeit die Gegenwart von Contact-Elektricität voraussetzt, und dass, wenn die Begriffe richtig gefasst werden, die Entstehung der hydroëlektrischen Erscheinungen aus der chemischen Verwandtschaft oder aus der Contact-Elektricität im Ganzen nichts anderes ist, als ein anderer Ausdruck für eine und dieselbe Sache, und ich wage zu behaupten, dass der, welcher eine elektrochemische Theorie annimmt, und, die Contact-Elektricität verwerfend, die hydroëlektrischen Erscheinungen von chemischer Wirksamkeit ableitet, sich über die elektrochemische Theorie in ihrer Ganzheit keinen consequenten Begriff gemacht habe, die, indem sie die chemischen Verwandtschaften in die gegenseitigen elektrischen Relationen der Körper legt, voraussetzt, dass diese entgegen gesetzten Relationen sich zeigen und in die Art von Wirksamkeit treten, welche von den Umständen gestattet wird, so bald sich die Körper berühren. Es ist zu einer Art Jargon geworden, Volta's Versuche über die Contact-Elektricität, als zu unrichtigen Resultaten führend, zu verwerfen, indem man, nur auf dem Grund von Schlusssätzen und ohne einem einzigen *bündigen*

Versuch, erklärt, dass die von Volta gefundene Elektricitäts-Entwickelung davon herrühre, dass das Zink das Wassergas der umgebenden Luft zersetze. Eine solche Behandlung von wichtigen Punkten in den Grundlehren der Wissenschaft erfolgt immer, wenn man nicht zu erforschen sucht was ist, sondern nur Beweise sucht für eine Meinung, auf die man gefallen ist und die man durchaus zur Wahrheit machen will. Ein allerdings sehr gewöhnliches Verhalten, welches aber, durch Beiseitesetzung der unpartheiischen Prüfung des Forschers, öfterer irre führt, als man vermuthet. In mehreren vorhergehenden Jahresberichten habe ich bei der Beschreibung von Faraday's merkwürdigen Versuchen in der Elektricitätslehre seiner Erfahrung erwähnt, dass eine auf der Oberfläche gut amalgamirte Zinkscheibe in einer verdünnten Schwefelsäure nicht das Wasser zersetzt und kein Wasserstoffgas entwickelt, dass aber in dem Augenblick, wo sie in der Flüssigkeit mit Platin berührt wird, das Zink sich oxydirt und von dem Platin sich Wasserstoffgas entwickelt. Um hier zu beweisen, dass es nicht eine durch die Berührung zwischen Zink und Platin entstandene elektrische Relation sei, welche die unter dem Quecksilberüberzug schlummernde Verwandtschaft des Zinks rege mache, erdichtete Daniell den Umstand, dass das Zink im amalgamirten Zustande wohl noch das saure Wasser zersetze, sich aber, wenn ich es so nennen darf, mit einem Blatt von Wasserstoffgas überziche, welches dann den Zutritt der Flüssigkeit mechanisch verhindere, dass aber, wenn das Platin hinzukomme, und die Abscheidung des Sauerstoffs

und Wasserstoffs durch den elektrischen Strom auf ungleichen Stellen erfolge, das Blatt verschwinde, und das Platin mit Wasserstoffgasblasen umgeben werde. Solche Erklärungen gleichen ungefähr dem Verfahren von denen, welche die Hand vor die Augen halten, um nicht das zu sehen, von dem sie nicht wollen, dass es so sein soll, wie es ist. Zu diesem kleinen Ausfall gegen Einseitigkeit in der wissenschaftlichen Beweisführung bin ich durch einige vortreffliche Versuche geführt worden, welche von Fechner *) zur Darlegung der Wirklichkeit der durch Contact hervorgebrachten Elektricitäts-Entwickelung angestellt worden sind. Der Raum gestattet hier nicht, die verschiedenen Wege zu beschreiben, auf denen er sie constatirt hat; ich kann in dieser Beziehung nur auf die Abhandlung hinweisen, die kein vorurtheilsfreier Forscher ohne die Ueberzeugung durchliest, dass Fechner bewiesen hat, was er zu beweisen beabsichtigte, nemlich die Existenz von contact-elektrischen Erscheinungen, auf die Weise und in der Ordnung zwischen den Körpern, wie sie nach Volta's Versuchen angegeben waren. Mittelst einer, ihm ganz eigenthümlichen Vorrichtung hat Fechner diese Erscheinungen nicht nur zwischen Kupfer und Zink dargelegt, sondern auch zwischen Silber und Kupfer, Gold und Kupfer, Gold und Silber; in welchen Fällen keine Zuflucht zu einer Oxydation auf Kosten der Luft und des Wassergases unter keiner anderen Bedingung genommen werden kann, als wenn man eine solche rein erdich-

*) Poggend. Ann. XLI, 225.

ten wollte, um die Meinung, dass Contact-Electricität nicht existire, rechtfertigen zu können. Fechner *) hat ferner auf experimentellem Wege alle die Hauptversuche durchgegangen, mittelst deren A. de la Rive zu beweisen glaubte, dass Contact-Elektricität nicht stattfinde. Fechner hat dabei De la Rive's Versuche abgeändert und nachgewiesen, worin entweder seine Erfahrung oder seine Beurtheilung fehlerhaft gewesen ist. Eine ähnliche Revision der Theorie von den hydroëlektrischen Erscheinungen ist auch von Pfaff unternommen worden, der dabei auch Faraday's Angaben einer Kritik unterworfen hat. Pfaff's Arbeit ist besonders abgedruckt, unter dem Titel: Revision der Lehre vom Galvani-Voltaïsmus. Es kann nicht in dem Plan dieses Berichts liegen, in das Specielle dieser Arbeiten einzugehen, auf welche ich daher den Leser verweisen muss; ich habe nur hinzufügen, dass die Wissenschaft sich Glück zu wünschen hat, Männer zu besitzen, welche mit dieser ruhigen und gründlichen Prüfung nicht einen gewissen Satz zu beweisen oder zu widerlegen suchen, sondern das an den Tag ziehen, was nach unserem Urtheilsvermögen das Rechte zu sein scheint.

Bestimmungen der Wirkungen des hydroëlektrischen Stroms.

Pouillet **) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Wirkungen des hydroëlektrischen Stroms auf genauere mathematische Bestimmungen zurückzuführen, woraus er folgende Resultate ableitet:

1. „Die Intensität des Stroms von einem ein-

*) Poggend. Ann. XLII, 481.

**) Poggend. Ann. XLII, 281.

zigen hydroëlektrischen Paar verhält sich umgekehrt, wie die wirkliche Länge des Stroms, und dieser Strom vermag eine constante elektrodynamische Wirkung auszuüben.

2. Wenn eine Ableitung statt findet mittelst noch eines Leiters, der auf 2 Punkten des ersten angewandt wird, so nimmt der ursprüngliche Strom an Intensität zu, und der Hauptstrom, d. h. der Strom in dem Theil des Leiters, welcher ausserhalb der Ableitungspunkte liegt, wird stärker als der ursprüngliche.

3. Die Intensität in dem Strom durch den Ableiter ist dem Abstande zwischen den Ableitungspunkten proportional. Bei gleichem Abstande verhält sich die Intensität dieses Stroms umgekehrt, wie der Durchschnitt und das Leitungsvermögen in den Ableitungspunkten.

Die Summe der Intensität des getheilten Stroms ist gleich der Intensität des Stroms ausser den Ableitungspunkten.

4. Dasselbe, was in 1. angeführt wurde, gilt auch für den Strom von mehreren zusammengelegten Paaren, d. h. für eine elektrische Säule.

5. Wenn ein und derselbe Metalldraht mehrere elektrische Säulen von gleicher oder variirender Intensität auf einmal ausladet, so gehen diese Ströme neben einander, ohne eine besondere Modification zu erleiden, woher es kommt, dass, wenn mehrere elektrische Entwickelungsquellen zu einer Ableitung verbunden werden, sich die Ausflüsse addiren oder neben einander gehen, ohne sich einander zu modificiren. — Dadurch sucht Pouillet darzulegen, dass die Drähte nicht mit Wasserleitungsröhren vergleichbar sind, welche

mit einem Strom gefüllt, nicht mehr als diesen aufzunehmen vermögen. Eine solche Vergleichung wäre auch in jeder Hinsicht unzulässig, in so fern man sich nicht einen elastisch ausdehnsamen Canal mit gegebenem Zu- und Abfluss vorstellt, wo dann die Vergleichung anwendbar war.

Relatives Maass für die Quantität von Elektricität in ungleichen Strömen.

Pouillet *) hat versucht, die Intensität des Erdmagnetismus als ein gemeinschaftliches Maass für ungleiche elektrische Ströme anzuwenden, auf die Weise, dass man in einem elektromagnetischen Multiplicator denselben Abweichungsgrad der Magnetnadel vermittelst der Reduction des stärkeren Stroms zu einer geringeren Intensität durch Verlängerung des Leiters hervorbringt, und diese Verlängerung misst.

Als Leiter gebrauchte er einen Platindraht von 0,144 Millimeter Dicke und 200 Millimeter Länge. Eine zwölfpaarige elektrische Säule wurde durch ein Stück von diesem Platindraht entladen, welches von solcher Länge abgemessen wurde, dass die Magnetnadel in dem zugleich als Leiter angewandten Multiplicator 16° abwich. Dazu waren 180 Meter Platindraht erforderlich.

Zur Erregung des elektrischen Stroms wandte er nun ein thermoëlektrisches Paar von Wismuth und Kupfer an, mit einem Temperatur-Unterschied in seinen beiden Juncturen von + 42°,6. Um die Abweichung auf 16° zu bringen, konnte von dem Strom keine grössere Länge, als 21 Meter von einem Kupferdraht von 1 Millimeter Dicke (den Draht in dem Multiplicator mit eingerechnet) durchlaufen werden. Da das Leitungsvermögen in dem

*) Poggend. Ann. XLII, 297.

Kupferdraht in dieser letzteren Kette $6\frac{1}{2}$ Mal grösser ist, als in dem Platindraht, so berechnete er daraus, dass der angewandte hydroëlektrische Strom 113,924 Mal so stark sei, als der Strom eines thermoëlektrischen Paars von Kupfer und Wismuth, mit einem Thermometergrad Unterschied in den Juncturen, durch einen Kupferdraht von 21 Meter Länge und 1 Millimeter Dicke geleitet. Durch Anwendung einer solchen Methode bestimmte er, dass das Leitungsvermögen des Platins 2,546,680 Mal grösser ist, als das Leitungsvermögen einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; das vom Kupfer übertrifft das letztere 16, und das von Palladium mehr als 30 Millionen Mal.

Wenn eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ein
Leitungsvermögen von . . . . = 1,00
hat, so wird dieses nach der Verdünnung mit
ihrem gleichen Volum Wassers = 0,64,
ihrem zweifachen Volum Wassers = 0,44,
ihrem vierfachen Volum Wassers = 0,31.
Eine gesättigte Auflösung von Zinkvitriol = 0,417.
Wasser mit einem $\frac{1}{20,000}$ Salpetersäure = 0,015.
Reines Wasser . . . . = 0,0025.

Durch andere Messungs-Vorrichtungen hat Pouillet zu zeigen gesucht, dass die Menge von Elektricitäten, die zur Zersetzung von 1 Gramm Wasser erfordert wird, 13,787 Mal grösser ist, als der Strom, welcher in einer Minute von einem thermoëlektrischen Paar von Kupfer und Wismuth mit 10 Meter langen und 1 Millimeter dicken Kupferdrähten und 100° Temperatur-Unterschied zwischen den Juncturen, entwickelt wird.

Er fand ferner, dass ein Mensch, welcher mit nassen, in Quecksilber getauchten Händen eine Säule ausladet, dieselben Hindernisse bewirkt, wie ein Kupferdraht, der 1 Millimeter dick und 11 französische Meilen lang ist, und dass zwei Finger an derselben Hand, wenn sie befeuchtet und zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ von der Länge des ersten Fingergliedes jeder in eine Tasse mit Quecksilber getaucht werden, denselben Widerstand leisten, wie ein solcher, 77 Meilen langer Kupferdraht. Die Stromstärke, welche zur Hervorbringung des ersten Gefühls bei einer Person, die die Säule entladet, erfordert wird, 18 bis 20 Mal verstärkt, bringt elektrische Wirkungen hervor, die kaum ausgehalten werden können.

Becquerel *) hat mittelst eines von ihm erfundenen Instruments, welches er die elektromagnetische Wage nennt, die Quantität der verschiedenen elektrischen Ströme zu vergleichen versucht. Dasselbe ist eine empfindliche Wage, die unter jeder Schale einen Magnet hat und damit ins Gleichgewicht gesetzt ist. Die Magnete sind mit Glasröhren, worin sie sich frei auf und nieder bewegen können, umgeben. Jedes Glasrohr ist mit einem, mit 10,000 Windungen seideumsponnenen Kupferdraht umwickelt, und der Draht geht von dem einen Rohr zu dem anderen über. Ein elektrischer Strom kann dann durch beide zugleich geleitet werden. Wenn die Magnete so aufgehängt sind, dass durch die Polarität in diesen Multiplicatoren der eine nieder gezogen und der andere aufwärts gestossen wird, so verliert

*) Poggend. Ann. XLII, 307.

die Wage ihr Gleichgewicht, und die Quantität des Stroms kann mit dem Gewicht gemessen werden, welches zur Wiederherstellung des Gleichgewichts erfordert wird. Auf diese Weise können verschiedene Ströme dadurch verglichen werden, dass ihre verschiedene magnetische Polarität in Gewichtsmengen ausgedrückt wird.

Baron Wrede*) hat sich einer ähnlichen Methode auf folgende Weise bedient: Sein Galvanometer besteht aus einem 12 Decimalzoll langen Stab von Holz, der horizontal auf dieselbe Weise, wie eine Gauss'sche Deklinations-Nadel, aufgehangen, und gleich wie diese mit einem Spiegel versehen ist, in welchem das Bild einer in Millimeter getheilten Skale durch ein Fernglas betrachtet werden kann. An dem einen Ende des Stabes sind 2 astatische Magnetstäbe von 6 Zoll Länge und 1/4 Zoll Dicke angebracht, der eine über und der andere unter dem Holzstab, in einer Entfernung von ungefähr 1 Zoll von einander, und so gebogen, dass sie Segmente von dem Kreis ausmachen, welchen das Ende des Stabes während der Oscillationen durchläuft. Als Gegengewicht sind an dem anderen Ende des Stabes 2 astatische Magnetstäbe parallel mit demselben befestigt. Das Ganze macht also ein astatisches System von 4 Magneten aus, wovon 2 parallel sind mit der Linie, die als Achse des Systems betrachtet werden kann, und 2 rechtwinklich mit dieser Linie. Der eigentliche Multiplicator besteht aus 2 Messingröhren von etwa 1 Zoll

*) Eine von ihm für den Jahresbericht gütigst mitgetheilte Angabe.

Länge und ½ Zoll Durchmesser, jede umwickelt mit ungefähr 200 Windungen von einem übersponnenen Kupferdraht. Diese Röhren sind auf die Weise an dem Instrumente angebracht, dass sie die beiden Enden des unteren gebogenen Magneten umfassen, ohne ihn jedoch zu berühren. Wird ein elektrischer Strom durch den Multiplicator geleitet, so muss er streben, den in demselben gelegenen Magneten parallel mit sich selbst zu führen und folglich das ganze System in einen Winkel drehen, dessen Grösse auf der Skale gemessen werden kann.

Die Vortheile, welche durch diese Construction beabsichtigt wurden, sind vorzüglich, dass der Deviationswinkel mit der möglichst grössten Genauigkeit gemessen werden kann, und dass die Länge des Stroms relativ zu der Anzahl von Windungen, möglichst klein wird. In dem Zustande, in welchem das Instrument nun beschrieben worden, ist es so empfindlich, dass es zur Messung nur solcher Ströme angewandt werden kann, die eine äusserst geringe Intensität haben. Als Beispiel der Empfindlichkeit des Instruments mag angeführt werden, dass ein Temperatur-Unterschied von $16\frac{1}{2}^0$ zwischen beiden Verbindungen an einem thermoëlektrischen Paar, aus einem Kupferdraht und einem Eisendraht bestehend, dem Instrument einen Deviationswinkel ertheilt, der 798 Millimeter beträgt. Da nun Zehntheile von Millimetern ohne Schwierigkeit bestimmbar sind, so folgt daraus, dass der elektrische Strom, welcher durch einen Temperatur-Unterschied von $16\frac{1}{2}$ Graden zwischen beiden Verbindungen an einem einfachen Paar von Kupfer und Eisen, über 7000 Mal stär-

ker ist, als der schwächste, welchen man auf dem Instrumente beobachten kann. — Ein einfaches Paar von Wismuth und Antimon gibt bei einem Temperatur-Unterschied von 16° einen elektrischen Strom, welcher zu stark ist, um auf dem Instrumente gemessen werden zu können.

Um sich dieses Instruments zur Messung stärkerer Ströme bedienen zu können, wird hinter demselben ein Magnet angebracht, dessen Attraction zu dem einen von beiden, als Gegengewicht dienenden Magneten dem ganzen System eine dirigirende Kraft ertheilt, die der deviirenden entgegenwirkt. Die Empfindlichkeit des Instruments kann dann nach Gefallen durch Näherung oder Entfernung des Magnets modificirt werden, und die Resultate der Messungen bei verschiedener Empfindlichkeit können durch Ausmittelung der Oscillationszeiten immer mit einander vergleichbar gemacht werden.

Versuche über Becquerel's Angabe, dass durch die Verbindung von Säure mit Alkali ein hydroëlektrischer Strom entstehe.

Im Jahresberichte 1837. S. 38 erwähnte ich eines Versuchs von Becquerel, wodurch er dargelegt zu haben glaubte, dass durch die Verbindung einer flüssigen Säure mit einem aufgelösten Alkali hydroëlektrische Erscheinungen hervorgebracht werden. Versuche von Mohr (Jahresb. 1838 S. 37) führten zu dem Resultat, dass die Vereinigung keinen elektrischen Strom hervorbringe. Dies hat eine neue Discussion über diesen Gegenstand veranlasst. M. H. Jacobi*) und Dulk**) haben dasselbe Resultat, wie Becquerel erhalten, dass nemlich bei einer Construction von Pla-

*) Poggend. Ann. XL, 67.

**) Poggend. Ann. XLII, 91.

tin, Kalilauge, Salpetersäure, Platin (in welcher die Platinstücke in leitender Verbindung stehen, und die Vermischung der Säure mit der Lauge durch eine mit Lauge durchträuckte Zwischenwand von Thon verhindert wird), das Platin in dem Kali Sauerstoffgas entwickele, während sich um das entsprechende salpetrige Säure ansammele; und der Letztere schliesst daraus, dass es als bewiesen zu betrachten sei, dass die Vereinigung der Säure mit dem Alkali einen elektrischen Strom hervorbringe. Hierbei scheint jedoch die Erklärung, welche ich davon im Jahresberichte 1837 gab, die allein anwendbare zu sein, nemlich Contact-Elektricität, hervorgebracht von einem Metall und 2 Flüssigkeiten von entgegen gesetzten elektrischen Relationen, wovon schon längst viele Beispiele bekannt sind. Hiermit stimmt auch Pfaff*) überein. Sobald die Platinstücke in leitende Verbindung gesetzt werden, entsteht ein elektrischer Strom, in der Lauge geht Sauerstoff nach der positiven Seite, und Wasserstoff in der entgegen gesetzten Richtung, in der Säure geht Sauerstoff in derselben Richtung und salpetrige Säure in der entgegen gesetzten. Der Wasserstoff der Lauge nimmt den Sauerstoff der Säure auf, und das Endresultat ist Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Mohr**) hat alle Erscheinungen noch näher studirt, und hat gezeigt, dass mit Salpetersäure und Wasser, und eben so mit Salpetersäure und Kali, ein elektrischer Strom in der von Becquerel angegebenen

*) Poggend. Ann. XL, 443.
**) Poggend. Ann. XLII, 76.

Richtung entsteht, dass er aber weder von Kali noch Wasser mit einer anderen Säure entstehe. Es kann also keine Sättigungs-Erscheinung der Säure mit dem Alkali sein, die den Strom hervorbringt, sondern es ist eine Eigenthümlichkeit der Salpetersäure. Sind die verschiedenen Flüssigkeiten Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht ein elektrischer Strom, er ist aber umgekehrt, und das Sauerstoffgas entwickelt sich dann auf dem Platin in der Salpetersäure, was auch mit den relativen elektrischen Relationen des Kali's und der Schwefelsäure übereinstimmt. Von Schwefelsäure und Kochsalz kann kein elektrischer Strom hervorgebracht werden (Aimé's Versuch, Jahresb. 1837, S. 40). Mohr hat also nach meiner Ansicht vollgültig bewiesen, dass es nicht die Sättigung der Säure mit dem Alkali ist, welche den elektrischen Strom hervorbringt.

Hydroëlektrische Apparate. An den hydroëlektrischen Apparaten sind mehrere Verbesserungen ausgeführt worden. Young *) hat eine einfache und zweckmässige Art gezeigt, wie Zink- und Kupferscheiben so zusammenzufügen sind, dass alle Aussenseiten gleichzeitig zu wirkenden Theilen der hydroëlektrischen Batterie werden, welche bei dieser Construction nicht der abgetheilten Zellen bedarf, sondern, gleichwie bei Hare's Apparat, in einem hölzernen Rahmen fest zusammengefügt und beim Gebrauch in einem gemeinschaftlichen Trog, der die Flüssigkeit enthält, eingesenkt wird. Fife **) hat die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure mit der von schwe-

*) L. and E. Phil. Mag. X, 241.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 145.

felsaurem Kupferoxyd verglichen und gefunden, dass bei gleicher Quantität Schwefelsäure in beiden, das letztere einen 6 Mal grösseren Effect gab. Das schwefelsaure Kupferoxyd, mit seinem Aequivalent Salpeter, gab, durch Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd, welches viel wirksamer als das schwefelsaure ist, einen 8,4 Mal so grossen Effect wie verdünnte Schwefelsäure, und schwefelsaures Kupferoxyd mit Kochsalz einen 7,9 Mal so grossen. Dazu kommt, dass die Kosten dieser Salze mit Einrechnung der geringen Abnutzung der Zinkscheiben nicht halb so gross sind, wie die bei Anwendung von Schwefelsäure. Fife fand, dass man bei Anwendung des schwefelsauren Kupferoxyds, entweder allein oder mit Salpeter und Kochsalz gemischt, blank gescheuerte Platten von Eisenblech, anstatt Zink, gebrauchen kann, mit einer beinahe so gleichen elektrischen Kraft in der Batterie, dass die Zinkplatte sich in diesem Fall zu der Eisenplatte verhielt wie 26 : 25, was die Kosten der Versuche mit hydroëlektrischen Batterien noch niedriger stellt. Uebrigens muss hinzugefügt werden, dass bei allen diesen Versuchen nicht von der Anwendung solcher Scheidewände, zwischen Zink und Kupfer, wie sie Daniell (Jahresb. 1838, S. 35) anwandte, die Rede war, sondern es wurde hier die Flüssigkeit als eine ununterbrochene Masse angewandt, so dass also die Kupferlösung unmittelbar sowohl das Eisen als das Zink berührte.

Mullins *) hat darzulegen gesucht, dass in der hydroëlektrischen Batterie die Fläche des

*) E. and. L. Phil. Mag. X, 281.

Kupfers 4 Mal so gross sein müsse, wie die des Zinks. Binks*) hat durch Versuche, die mit Genauigkeit angestellt zu sein scheinen, gezeigt, dass der Effect vermehrt werde, wenn die Fläche von einem der Metalle vergrössert wird. Wenn Zink das Metall ist, dessen Fläche die grössere ist, so hat der Effect sein Maximum erreicht, wenn die Fläche des Zinks 7 Mal grösser ist als die des Kupfers, und der Effect ist dann drei Mal so gross, wie bei gleichen Flächen. Wenn die Fläche des Kupfers die grössere ist, so erreicht der Effect nicht eher sein Maximum, als bis die Fläche des Kupfers 16 Mal grösser ist, als die des Zinks, und der Effect ist dann $4\frac{1}{2}$ Mal grösser, als bei gleichen Flächen, und dieses gilt gleich für einfache Paare, wie für die Zusammenstellung von mehreren.

Magneto-elektrische Ströme.

De la Rive**) hat eine Reihe von Untersuchungen über die magneto-elektrischen Ströme vorgenommen, woraus einige sehr bemerkenswerthe Resultate zu unserer Kenntniss gekommen sind. Mit einem Apparat, in welchem sie durch Rotation eines Magneten hervorgebracht wurden, fand er deren wärmeerregendes Vermögen auf die Weise, dass die Feder in einem Metall-Thermometer zu einem Theil der Leitung gemacht wurde. Diese Ströme gehen bekanntlich abwechselnd in entgegen gesetzten Richtungen, und für jede Rotation eines Hufeisen-Magnets geht der Strom ein Mal hin und ein Mal zurück. Wenn der Magnet in der Sekunde zwei Umschwingungen

*) E. and L. Phil. Mag. XI, 68.
**) Poggend. Ann. XLI, 152.

machte, d. h. wenn der Strom in dieser Zeit zwei Mal hin und zurück ging, so zeigte das Thermometer eine um 7° vermehrte Temperatur, bei 9 Mal in der Secunde stieg es 55°, bei 20 Mal 100° und bei 40 Mal 133°. Erfolgte die Abwechslung der Ströme noch schneller, so konnte ein Platindraht bis zum Glühen gebracht werden. Die chemischen Wirkungen, z. B. die Zersetzung des Wassers, sind *demselben* Verhältniss unterworfen, aber es gibt *eine Geschwindigkeits-Gränze*, über welche hinaus und unter welcher die Wirkungen schwächer werden. Um dieselbe Menge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas durch die Zersetzung des Wassers hervorzubringen, werden erfordert:

1050	Ströme,	wenn dav. auf d.	Sekunde kommen	= 14.
462	—	—	—	= 28.
442	—	—	—	= 42.
400	—	—	—	= 47.
494	—	—	—	= 52.

Diesemnach scheint die Schnelligkeit, in welcher die Ströme auf einander folgen, die Intensität eines jeden Stroms bedeutend zu vermehren. Dasselbe ist auch bei der physiologischen Wirkung dieser Ströme bemerkbar.

Durch die Verlängerung der Leiter, sie mögen übrigens Metalle oder Flüssigkeiten sein, wird die Leitung dieser Ströme in einem bedeutenderen Verhältniss erschwert, als die anderer elektrischen Ströme; wenn aber der Leiter, anstatt überall gleichartig zu sein, ungleichartige Abwechselungen hat, so ist der Widerstand geringer, im Gegensatz zu dem, was mit anderen elektrischen Strömen stattfindet. Ein Draht von 1 Meter Länge, dessen eine Hälfte Eisen und die andere Kupfer

ist, leitet weniger leicht, als wenn er bei derselben Länge 4 oder 8 Mal mit Eisen und Kupfer abwechselt. Mit ein wenig Schwefelsäure vermischtes Wasser leitet gleich gut, ob es ein Continuum bildet, oder ob es an mehreren Stellen durch Scheidewände von Platin unterbrochen ist, wenn nur die Leitung dadurch nicht verlängert wird.

Er fand, dass Platin in Drähten oder schmalen Streifen das Wasser zersetzt; dass aber, wenn statt dessen Platinscheiben von 4 bis 8 Quadratcentimeter Fläche angewandt wurden, sich kein Gas entwickelte, wiewohl das Metall-Thermometer eine erhöhte Temperatur anzeigte, und folglich einen stärkeren Strom, je tiefer die Scheiben, innerhalb einer gewissen Grenze, in ein Gemisch von Schwefelsäure mit 9 Theilen Wasser eingeführt wurden. War die Leitung eine Scheibe auf der einen Seite, und ein Draht auf der anderen, so gab der Draht Gas, die Scheibe aber nicht. Das Resultat dieser Beobachtung dürfte jedoch bei einer zukünftigen, genaueren Forschung wesentliche Modificationen erleiden. De la Rive glaubt, dass die chemische Wirkung hier, gleich wie die im Allgemeinen von elektrischen Strömen hervorgebrachte Wärmeentwickelung, durch Hindernisse in dem Strom entstehe, und dass, wenn dieser vollen und ungehinderten Lauf habe, keine Zersetzung geschehe.

Wenn De la Rive bei der Leitung des Stroms durch Platinscheiben zu und von verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Metall-Thermometer bis auf $+82^0$ stieg, die Scheiben mittelst eines Silberdrahts von $\frac{1}{2}$ Millimeter Dicke und 45 Centimeter Länge zusammenband, ohne sie aus der

Säure zu heben, so blieb das Thermometer unverändert bei + 82°; in dem Maasse aber als ein längerer Silberdraht zwischen den Platinscheiben angewandt wurde, fiel es allmälig, so dass, wenn der Silberdraht 4 Meter lang war, es bis auf + 67° fiel. Bei grösserer Verlängerung stieg es wieder, und bei 12 Meter Länge war es wieder auf + 82° gekommen. Daraus zieht er *den* Schluss, dass ein solcher ableitender Strom *den* anderen Theil des Stroms (müsste wohl eigentlich der Hauptstrom ausserhalb der Ableitungsstellen sein, von dem die Feder des Metallthermometers ein integrirender Leiter ist) verstärken oder schwächen kann; je nach der ungleichen Länge, die der eine mehr, als der andere durchläuft; wobei es zur unveränderten Erhaltung des Hauptstroms nöthig wird, dass der ableitende Leiter um so länger ist, ein je besserer Leiter er ist. De la Rive meint, es sei leicht einzusehen, dass diese Verhältnisse wahre Interferenz-Erscheinungen wären, welche zeigten, dass der elektrische Strom durch lange Undulationen fortgepflanzt werde, deren Länge um so grösser würde, je besser der Leiter sei. Dass etwas der Art nicht bei hydroëlektrischen Strömen bemerkt würde, schreibt er dem Umstande zu, dass hier die Quantität der *EE* so gross wäre, dass der angewandte Ableiter einen Ueberschuss der *EE* übertrage, und die Quantität der *EE* auf dem anderen Wege nicht vermindere.

Bei diesem Versuch bemerkte de la Rive noch ferner, dass Gold, Silber, Palladium, Platin, Kupfer und Blei, bei der Anwendung dieser Ströme zur Zersetzung eines mit Schwefelsäure vermisch-

ten Wassers, auf der Oberfläche mit einem dichten, dunklen Ueberzug bedeckt wurden, während dessen Bildung die Entwickelung der Gase abnehme, und endlich ganz aufhöre, wiewohl das Thermometer nicht nur einen blos fortfahrenden, sondern auch selbst verstärkten Strom noch angebe. Dieser dunkle Ueberzug besteht aus nichts anderem, als aus abgelösten Theilen des Metalls in noch metallischer Form. Das entwickelte Gas ist stets ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas.

Da zufolge der gebildeten Schicht von abgelöstem Metall auf den Leitungsdrähten die Gasentwickelung ganz aufhört, so wirft De la Rive die Frage auf, ob dieses nicht von dem Vermögen des aufgelockerten Metalls, die Gase wieder zu vereinigen, herkomme. Dieses könne aber nicht, fügt er hinzu, auf die Erklärung des Ausbleibens der Gasentwickelung auf Metallscheiben angewandt werden. Ueber die Ursache der Auflockerung der Metalle bieten sich 2 Vermuthungen dar. Die eine, dass bei der Abwechselung der Ströme das Metall zuerst oxydirt, und dann wieder reducirt werde. Aber dies ist nur auf Silber, Kupfer, Palladium und Blei, jedoch nicht auf Platin und Gold anwendbar. Die andere ist, dass bei der Umwechselung der Ströme eine solche Erschütterung in der Metallmasse entsteht, dass sich auf deren Oberfläche jedesmal Theile ablösen? Dass solche Erschütterungen entstehen, soll nach seiner Erfahrung ganz deutlich zu sehen sein, wenn Quecksilber der eine Leiter zur Flüssigkeit ist, indem dann das Quecksilber in äusserst heftige vibrirende Bewegungen geräth. Aehnliches soll

man auch in der Flüssigkeit sehen, wenn Silberdrähte als Leiter gebraucht werden. Die von De la Rive hier vorgelegten Thatsachen sind von grosser Wichtigkeit, seine Ansichten über deren Ursachen mögen richtig sein, oder nicht.

Funken durch thermomagnetische Säulen.

Obgleich Niemand bezweifelt hat, dass die magnetischen Erscheinungen, die sich in thermomagnetischen Combinationen zeigen, von elektrischen Strömen entstehen, so sind doch bis jetzt *die* magnetischen Erscheinungen die einzig wahrnehmbare Aeusserung von Elektricität in diesen Strömen gewesen. Antinori hat nun gefunden, dass ihnen auch elektrische Funken entlockt, und damit auch einige, zwar schwache, aber deutliche Zeichen von chemischer Zersetzung in dünnen Lagen von Flüssigkeiten hervorgebracht werden können. Wheatstone*) hat Antinori's Versuch wiederholt und die Angabe vollkommen richtig gefunden, dass ein Funken hervorgebracht werden könne, dass sich aber derselbe nur in dem Augenblick zeige, in welchem die Leitung unterbrochen wird. Wheatstone bediente sich hierzu einer 33 paarigen thermoelektrischen Säule von Wismuth und Antimon, deren eine Juncturreihe mit Eis abgekühlt und die andere mittelst eines in einer Entfernung gehaltenen glühenden Eisens erhitzt wurde. Von dem einen Pol der Säule ging ein dicker Kupferdraht zum Quecksilber, und von dem andern ein ähnlicher zu einer Spirale, gewunden aus einem $1\frac{1}{2}$ Zoll breiten und 50 Fuss langen Blechstreifen, dessen eines Ende in Quecksilber tauchte. Bei jedesmaliger

*) Poggend. Ann. XLI, 160.

Unterbrechung seiner Verbindung mit dem Quecksilber, zeigte sich ein im Tageslichte erkennbarer elektrischer Funken. Diese Spirale von einem breiten Kupferstreifen macht einen weit grösseren Effect, als kurze Spirale von Draht. Ihr Gebrauch ist zuerst von dem Amerikaner Joseph Henry eingeführt worden, welcher dessen grössere Wirksamkeit zeigte. Auch Watkins*) hat nicht nur auf Quecksilber, sondern auch mit Silber auf Silber den Funken hervorgebracht.

Thermomagnetische Erscheinungen zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen.

Andrews**) hat gezeigt, dass thermomagnetische Erscheinungen zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen, geschmolzenem Glas, verschiedenen geschmolzenen Mineralien u. s. w. hervorgebracht werden. Er befestigte ein wenig von dem zu schmelzenden Salz, auf das Ende eines Platindrahts, erhitzte den Draht bis zum Schmelzen des Salzes, und berührte die Oberfläche der geschmolzenen Kugel mit einem kalten Platindraht, welcher durch einen empfindlichen, mit astatischen Nadeln versehenen Multiplicator mit dem anderen Draht in leitender Verbindung stand, wobei die Magnetnadel sogleich einen elektrischen Strom zu erkennen gab. Am besten wurde dieser Effect mit Borax und kohlensaurem Natron erhalten. Es glückte selbst, aus Jodkalium, welches von Druckpapier eingesogen war, zwischen Platinscheiben Jod abzuscheiden.

Thermomagnetischer Multiplicator.

Locke***) hat die Resultate von Henry's

---

*) E. and L. Phil. Mag. X, 342.

**) E. and L. Phil. Mag. X, 443.

***) L. and E. Phil. Mag. XI, 378.

Versuchen mit Spiralen von Kupferstreifen und deren weit grösserem Effect, als von Drähten erhalten wird, zur Construction eines Multiplicators angewendet, welcher den Einfluss auf die Magnetnadel so im Grossen zeigt, dass er in einem Auditorium von jeder beliebigen Entfernung aus erkennbar ist. Er besteht aus einem 50 Fuss langen, $1/4$ Zoll breiten und $1/8$ Zoll dicken Kupferstreifen, aus dem 2 platte Spirale von 11 Zoll Durchmesser gewunden sind, die in einem Abstande von $1/2$ Zoll über einander gelegt werden. Eine astatische Magnetnadel, die aus zwei gleichen, in einer kleinen Entfernung von den entgegen gesetzten Polen gestellten, 11 Zoll langen, $1/4$ Zoll breiten, und $1/4$ Zoll dicken Nadeln besteht, ist an einem einfachen Faden von roher Seide aufgehangen, so dass die untere Nadel zwischen den Spiralen und die obere über dem obersten liegt, wo sie sich über einen Gradbogen bewegt. Dieses grosse und grobe Instrument ist für die geringsten hindurch geleiteten thermoëlektrischen Ströme so empfindlich, dass ein einziges Paar von Wismuth und Antimon, welches an der Junctur mit dem Daumen und Zeigefinger abwechselnd gefasst wird, die Magnetnadel im beständigen Drehen erhalten kann. Starke hydroëlektrische Ströme, die durch die Spirale geleitet wurden, kehrten die magnetische Polarität in der Nadel schneller um, als sie die Nadel selbst umdrehten. Dieses Instrument ist also hauptsächlich geeignet, grosse Effecte mit kleinen Strömen zu bewirken. Locke's Nadeln wogen zusammen $1 1/2$ Unzen. Gleich intensive Polarität in leichteren Nadeln wird ohne Zweifel die Empfindlichkeit des Instruments noch

vermehren, und dasselbe insbesondere zu thermoscopischen Versuchen geeignet machen.

Elektrische Erscheinungen des Raja Torpedo.

Linari*) hat seine Versuche über die Elektricität des Raja Torpedo (Jahresb. 1838 S. 46) fortgesetzt. Es ist ihm ohne Anwendung von Spiralen und Eisen geglückt, Funken hervorzubringen. In ein U förmiges Rohr wurde ein wenig Quecksilber gegossen, so dass davon nicht die ganze Biegung angefüllt wurde, und durch Körke Kupferdrähte in das Rohr bis zum Quecksilber geführt, von welchen der eine die Elektricität von dem Rücken, und der andere von dem Bauch des Fisches ableitete. Als der Fisch gereizt wurde, einen Schlag zu geben, und durch Erschütterungen des Rohres das Quecksilber in Bewegung gerieth, sah man Funken hervorbrechen, wenn die Berührung bald mit dem einen bald mit dem anderen Draht unterbrochen wurde. Am leichtesten werden sie erhalten, wenn das Rohr luftleer ist. Unter Beihülfe des Condensators bekam er deutliche Zeichen von angesammelter Elektricität in der Condensatorplatte, die den Strohhalm in Volta's Elektroscop mehrere Grade abstiess. Auch zeigten sich von dem, von dem Fisch ausgehenden elektrischen Strom unzweideutige Spuren von chemischer Zersetzung und Wärme-Entwickelung.

Ueber denselben Gegenstand hat auch Matteucci seine Versuche fortgesetzt. Sie sind jedoch mehr physiologisch als elektrisch. Den Funken brachte er unmittelbar hervor zwischen 2, mit ungleichen Stellen des Fisches in Berührung stehenden Silberplatten, die unter sich mit einem

*) Poggend. Ann. XL, 542.

Goldblatt verbunden waren, und zwischen welchen der Funken hervorbrach. Matteucci hat gefunden, dass das Thier ein doppeltes elektrisches Organ hat, für jede Seite eins und dass sie so wohl gemeinschaftlich, wie auch jedes für sich, einen Schlag geben können. Das Organ gab für sich keine Schläge, es muss in seinem natürlichen Zusammenhang mit dem Gehirn sein, welches 4 Lappen hat, von welchen der längste nach hinten die Entwickelung der Elektricität zur Function zu haben scheint. Wenn, nachdem das Thier eben getödtet ist und sich keine Zeichen von Entladungen oder anderen Lebenssymptomen mehr zeigen, das Gehirn geöffnet und dieser Lappen gereitzt wird, so gibt das elektrische Organ Schläge, die stärker sein können, als sie der Fisch gab. Das Uebrige des Gehirns hat nicht dieses Vermögen und kann also weggenommen werden, ohne Wirkung auf die Schläge. Wird aber der elektrische Lappen weggenommen, so hat alle Elektricitäts-Entwickelung aufgehört. Wird die rechte Seite der Oberfläche des Lappens gereitzt, so gibt das rechte Organ Schläge, und wenn die linke Seite gereitzt wird, so gibt das linke Organ Schläge, welche alle normal gehen, d. h. $+E$ geht vom Rücken zum Bauch. Wenn durch Reitzung der äusseren Seite keine Schläge mehr entstehen, so entstehen durch tiefer in den elektrischen Lappen eindringende Reitzungen noch Schläge, aber deren Direction ist nicht normal, sondern bisweilen umgekehrt. Matteucci konnte durchaus nicht an dem Fisch das Vermögen entdecken, dem Schlage eine gewisse Richtung zu geben. Einige von Matteucci's Versuchen scheinen auszuweisen, dass

der Einfluss einer hydroëlektrischen Säule den Einfluss des elektrischen Gehirnlappens auf das elektrische Organ ersetzen kann. — Um vollkommen beweisend zu sein, müssen jedoch diese Resultate durch neue, mit mehr Kritik angestellte Versuche bestätigt werden. Einige chemische Versuche, die mit dem elektrischen Organ in Rücksicht auf seine Zusammensetzung angestellt wurden, zeigen darin die Gegenwart derselben Thierstoffe dar, die in dem Gehirn und dem Nervenmark enthalten sind. — Matteucci glaubt ausgemittelt zu haben, dass Nervensubstanz und Blut, im lebenden Zustande, die elektrischen Erscheinungen durch Contact hervorbringen. Dass diese Erklärung nichts aufklärt, ist klar. In einer späteren Angabe*) hat er zu zeigen gesucht, dass in den Fröschen durch Berührung der Muskeln mit blosgelegten Nerven ein analoger Strom erregt werde; ein lange bekanntes Factum, das man von Contacts-Elektricität hergeleitet hat, aber welches mit dem geheimnissvollen Einfluss der Elektricität auf die Verrichtungen des Nervensystems im Zusammenhang stehen kann.

Magnetismus. Ueber die mit der Entfernung von der Erdoberfläche abnehmende Intensität des Erdmagnetismus sind von Forbes **) sehr genaue Versuche angestellt und ausführlich beschrieben worden. Diese Abnahme ist so geringe, dass es schon schwierig war, sie zu bemerken, und noch schwieriger, ihre Grösse zu bestimmen. Durch Berechnung aus der ganzen Masse seiner Versuche, wo-

*) L'Institut, № 221, p. 350.

**) L. and E. Phil. Mag. X, 58, 166, 254, 363.

von der grösste Theil auf den Alpen angestellt wurde, hat er zu finden geglaubt, dass mit 3000 Fuss Erhöhung über die mittlere Höhe des Meers, in der Intensität des Erdmagnetismus nur eine Verminderung von $\frac{1}{1000}$ erfolge.

Was die Versuche betrifft, welche über die Variationen in den Verhältnissen des Erdmagnetismus auf vielen Puncten in mehreren Welttheilen angestellt werden, so gehören die Resultate derselben in das Gebiet des astronomischen Jahresberichts.

Allgemeine physikalische Verhältnisse.
Krystallkraft.
Ungleiche Ausdehnung der Krystalle in der Wärme.

Mitscherlich *) hat seine wichtigen Untersuchungen über den Krystallbau krystallisirter Körper und besonders über den von ihm entdeckten höchst wichtigen Umstand, dass sie durch Wärme nicht in allen Richtungen gleich ausgedehnt werden, fortgesetzt. Er hat eine kurze, mit Figuren begleitete Angabe über die Art mitgetheilt, wie die Messungen der Ungleichheit in der Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen vorgenommen werden. Er bedient sich dazu hemitropischer Krystalle mit einspringenden Winkeln, deren Seitenflächen das Licht deutlich reflectiren, und stellt auch mit anderen Krystallen Versuche an, die so zusammen gelegt und befestigt werden, dass sie eine Hemitropie mit einspringenden Winkeln vorstellen. Gyps-Krystalle der Art sind sehr gewöhnlich, und an ihnen ändert sich der Winkel um 1°,5 für 10° Temperaturwechsel. Um diese Aenderung, die auf der ungleichen Ausdehnung des Krystalls in ungleichen Richtungen beruht, zu messen, wird der Winkel senkrecht auf

*) Poggend. Ann. XLI, 213.

bestimmten Seiten des Krystalls weggeschliffen und dabei eine Ebene erhalten, die in der Spiegelung nur ein Bild zeigt bei der Temperatur, die der Krystall während dem Poliren der Fläche besass. Wird die Temperatur verändert, so bleiben die Flächen der hemitropischen Theile nicht mehr in derselben Ebene, und reflectiren daher nicht mehr ein Bild, sondern zwei, deren Entfernung von einander um so grösser wird, je mehr die beiden Ebenen gegen einander geneigt sind. Das reflectirte Bild ist eine erleuchtete feine Spalte. Die reflectirende Fläche wird mit einem passenden, in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohr betrachtet, und der, für jede verschiedene Temperatur verschiedene Abstand der Bilder mit 2 Micrometer-Fäden gemessen, wodurch ein hoher Grad von Genauigkeit erhalten wird *).

---

*) Ich benutze diese Gelegenheit zur Erläuterung eines Umstandes, dass ich nämlich in mehreren auf einander gefolgten Auflagen meines Lehrbuchs der Chemie in Betreff der Krystallformen der Körper auf einen besonderen krystallographischen Artikel, verfasst von diesem grössten Krystallographen unserer Zeit, als ein in dem Lehrbuch erscheinendes Capitel, hingewiesen habe, der aber niemals hineingekommen ist. Als ich 1820 und 1821 das Vergnügen hatte, Professor Mitscherlich hier in Stockholm in meinem Laboratorium zum Arbeits-Cameraden zu haben, nahm ich mit Dank sein Anerbieten dazu für die folgende Auflage an, und als er bis dahin nicht fertig geworden war, erneuerte Professor Mitscherlich sein Versprechen für jede folgende Auflage. In der Auflage, die jetzt beinahe beendigt ist, sollte er in den 5ten Theil eingerückt werden, er wurde aber auch dazu nicht fertig, und ist es, so viel mir bekannt ist, auch jetzt noch nicht. Prof. Mitscherlich sucht dieser Arbeit die grösste Vollendung zu geben;

Hier haben wir eine von den Fragen in der Theorie der Wissenschaft, über welche dieses Verhalten Aufklärung gibt. Mitscherlich hat durch vortreffliche Versuche dargelegt, dass Körper, die aus einer gleichen Anzahl von auf gleiche Weise zusammen gelegten einfachen Atomen zusammen gesetzt sind, dieselbe Krystallform annehmen und dabei dieselben Winkel bekommen, mögen die Elemente, welche in dieselben eingehen, dieselben sein oder nicht. Dies ist die Basis für die von Mitscherlich dargelegte Lehre von der Isomorphie der Körper. Zu den Gründen, welche die Gegner dieser wichtigen Lehre gegen dieselben angeführt haben, gehört der, dass die Krystalle von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Talkerde, wenn sie richtig wäre, nicht nur eine gleiche Form, sondern auch genau dieselben Winkel haben müssten, was jedoch nicht der Fall sei, da z. B. derselbe Winkel, welcher bei dem Kalkspath-Rhomboëder 105°,4′ sei, bei dem Rhomboëder von kohlensaurer Talkerde 107°,22′½ wäre. „Eine Vergleichung, äussert sich Mitscherlich, zwischen der Zusammenziehung, die in den Krystallen durch Abkühlung entsteht, und der Entfernungs-Verminderung zwischen den Ato-

---

17 Jahre sind eine lange Zeit, aber für vollständige Forschungen in einem Gegenstand, wie dieser, kann ein Menschenalter unzureichend sein. Inzwischen kann ich nicht unterlassen, hier öffentlich den aufrichtigen Wunsch auszudrücken, dass, wenn auch diese Arbeit von seiner Hand nicht mein Lehrbuch zieren sollte, doch die Resultate seiner Forschung in dieser Beziehung wenigstens in dem Lehrbuche, welches er selbst herauszugeben angefangen hat, mitgetheilt werden mögen.

men, welche durch deren chemische Verbindung entsteht, zeigt, dass die Zusammenziehung in beiden Fällen in gleicher Richtung erfolgt, aber nicht in demselben Verhältniss. Hat nemlich bei der chemischen Verbindung der Bestandtheile, z. B. in der kohlensauren Kalkerde und kohlensauren Talkerde, derselbe Grad von Zusammenziehung stattgefunden, oder liegen die Atome darin in gleicher Entfernung von einander, so müssen sich ihre specifischen Gewichte, wie die Atomgewichte verhalten, was nach dem des Kalkspaths, = 2,721 berechnet, für die kohlensaure Talkerde 2,3 gibt; dagegen hat die letztere = 3,01 specif. Gewicht, die Atome liegen darin also einander näher, die Masse ist dichter, es hat darin eine grössere zusammenziehung stattgefunden, und wie man aus dem Verhältniss der Winkel sieht, gerade in derselben Richtung in welcher die grössere Zusammenziehung durch Abkühlung stattfindet.

Dimorphie. Eine andere von Mitscherlich's Entdeckungen, nemlich die, dass ein und derselbe Körper unter ungleichen Umständen in zwei ganz verschiedenen Krystallformen anschiessen kann, wovon die kohlensaure Kalkerde in dem Arragonit und dem Kalkspath den ersten Beweis gab, was man aber lange einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung zuschreiben wollte, ist von Frankenheim *) mit einem neuen und besonders interessanten Beispiel bereichert worden. Er hat während der Fortsetzung seiner, im vorigen Jahresberichte, S. 55, erwähnten, sehr interessanten Versuche über die Krystallbildung gefunden, dass

*) Poggend. Ann. XL, 447.

Salpeter dieselbe Eigenschaft, wie die kohlensaure Kalkerde, besitzt, nemlich in Rhomboëdern oder in sechsseitigen Prismen anzuschiessen. Diese Rhomboëder sind dieselben wie die des salpetersauren Natrons, wobei sich also ein neuer Beweis für die Isomorphie der Kali- und Natronsalze herausstellt. Die Einzelheiten dieser Versuche sind von grossem Interesse. Ich bediene mich, zur Beschreibung der interessanten Erscheinung, Frankenheims eigner Worte:

„Der Salpeter krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, einer prismatischen, der des Arragonits, und einer rhomboëdrischen, der des Kalkspaths. Die prismatischen Krystalle haben die Neigung, in langen Stäben und Dendriten anzuschiessen, und können nur unter gewissen Umständen als isolirte, rundum ausgebildete Krystalle erlangt werden. Der rhomboëdrische Salpeter dagegen liefert fast nur isolirte Krystalle, die dann und wann zwillingsartig oder parallel in geringer Anzahl mit einander verbunden sind, aber nur äusserst selten eigentliche Dendriten bilden. Ihre Entstehung ist die aller in isolirten Krystallen anschiessenden Salzlösungen. An dem Rande des Tropfens entstehen rhombische Tafeln, die rasch zu einer gewissen Grösse anwachsen, aber dann beinahe stationär bleiben. Wenn die Verdampfung fortschreitet, so entstehen sowohl an dem neuen Rande, als an Stellen, welche durch eine Unebenheit am Glase oder ein Staubtheilchen dazu besonders disponirt werden, wiederum Rhomboëder, von denen gewöhnlich mehrere durch die Bewegung in dem Tropfen oder durch die Adhäsion gegen einander geführt werden und unregelmässige Aggregate von

Krystallen bilden. Isolirte microscopische Tropfen, die gewöhnlich noch flüssig, aber stark übersättigt bleiben, wenn die umgebenden grösseren Tropfen getrocknet sind, verwandeln sich plötzlich in ein einziges Rhomboëder, an dem man oft kaum eine schwache Spur der Mutterlauge erkennen kann.

Bei sehr flachen Tropfen und den Lösungen von Salpeter in Weingeist bilden sich zuweilen blos rhomboëdrische Krystalle, und man sieht gar keinen prismatischen Salpeter. In dünneren Tropfen ist dieses jedoch niemals der Fall. Es findet sich immer ein Punkt, welcher der Entstehung von prismatischem Salpeter günstig ist; und dieser wächst dann, wie alle dendritischen Krystalle, in langen Stäben über die Flüssigkeit hin, sendet hier und da Seitenarme aus, und zieht den krystallisirenden Stoss aus einem sehr ausgedehnten Felde zu sich hin.

Wo nun beide Arten von Salpeter einander nahe kommen, treten eigenthümliche Erscheinungen auf, die in einigen Beziehungen denen, die ich vom Kochsalze beschrieben habe, ähnlich aber besser zu beobachten sind. Sobald der fortwachsende prismatische Stab in die Nähe eines rhomboëdrischen Krystalls kommt, wird dieser auf der, dem Prisma zugekehrten Seite zum Theil aufgelöst und die Ecken abgerundet, während das Prisma fortwächst und ganz scharfe Ecken behält. Zuweilen wird der rhomboëdrische Krystall ganz aufgelöst, und der Stoss, den er enthielt, geht in das Prisma über. Zuweilen bleibt das Rhomboëder seitwärts vom Stabe liegen, die Flüssigkeit, die zwischen ihnen ist, trocknet auf, und man findet

nach der gänzlichen Entfernung des Wassers beide Krystallarten neben einander. Gewöhnlich kommen aber beide Krystallarten mit einander in Berührung, wenn der Stab rascher fortwächst, als sich das Rhomboëder auflösen kann, oder durch die Adhäsion. Dann wird das Rhomboëder augenblicklich zerstört, und mit ihm alle derselben Form angehörige Krystalle, die mit ihm in Berührung stehen. Die Masse wird trübe, die Oberfläche uneben, die Ränder werden unregelmässig und bald sieht man aus vielen Punkten des Randes prismatische Krystalle hervorgehen, welche nach denselben Gesetzen weiter wachsen, wie diejenigen, denen sie ihre Entstehung verdanken und auf andere Rhomboëder, die sie auf ihrem Wege treffen, ähnliche Wirkungen hervorbringen. Die Prismen erleiden dabei gar keine Veränderung. Die Veränderung der rhomboëdrischen Krystalle besteht offenbar in ihrer Umsetzung zu einem Aggregat von Prismen."

Auch die trocknen Rhomboëder, ungeachtet sie beständiger sind, als so lange sie noch feucht waren, ertragen nicht viel Berührung, ohne dieselbe Umsetzung zu erleiden. Berührung mit prismatischem Salpeter oder das Ritzen mit einem spitzen Körper bewirken ihre Umsetzung sogleich, wiewohl diese nicht so erkennbar ist, als wenn sie sich noch in der Flüssigkeit befinden. Von dem Punkt, wo sie berührt werden, verbreitet sich ein dünner halbklarer Ueberzug, während sich im Uebrigen der Krystall durchsichtig und scharfkantig erhält. Aber er hat sich nun in ein Aggregat von feinen prismatischen Krystallen verwandelt, die keinen Widerstand leisten, wenn man die Kry-

stallfläche mit der Spitze einer Nadel überfährt. Es ist dieses also dieselbe Erscheinung, welche beim Ritzen des sublimirten Quecksilberjodids mit einer Nadelspitze entsteht, wodurch das Salz von dem geritzten Punkt aus in wenigen Augenblicken roth wird und zu seiner anderen Form übergeht, ohne dass sich die Conturen der Krystalle ändern.

Einige Versuche von Frankenheim scheinen es ausser allen Zweifel zu setzen, dass die rhomboëdrischen Krystalle eben so wasserfreier Salpeter sind, wie die prismatischen. — Die Gleichartigkeit der Krystallformen des salpetersauren Kalis und der kohlensauren Kalkerde ist merkwürdig. Dem Winkel am Kalkspath-Rhomboëder von 105°,4′ entspricht am Salpeter ein Winkel von 106°,36′; der Unterschied ist also geringer, als zwischen der kohlensauren Kalkerde und kohlensauren Talkerde, und dennoch ist die Zusammensetzung offenbar so verschieden, wenn man die Natur der beiden Säuren vergleicht. Das Molecül des einen Salzes enthält 5, und das des anderen 9 einfache Atome. Aber es ist offenbar, dass 9 Molecüle des ersteren und 5 M. des letzteren einen gleichen Krystallbau gestatten.

Flüssigkeiten. Maximum ihrer Dichtigkeit.

Die Frage über die Temperatur, bei welcher das Wasser seine grösste Dichtigkeit hat, ist von vielen Naturforschern behandelt worden, aus deren Versuchen sie sich nahe zu + 4° herausgestellt hat. Aber die genaue Bestimmung dieses Punkts hat grosse Schwierigkeiten. Unter den neueren Versuchen will ich erinnern an die von Stampfer (Jahresb. 1833, S. 80), welche + 3°,75 gaben, an die von Hällström, welche nach der Schlussrevision + 4°,004 gaben, und an die von

Rudberg (Jahresb. 1835, S. 101), welche + 4°,02 auswiesen. Darauf hat Despretz*) denselben Gegenstand bearbeitet, und er ist so nahe zu demselben Resultat, wie Hällström und Rudberg, gekommen, dass man den Punkt für die grösste Dichtigkeit des Wassers genau zu + 4° feststellen kann, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu begehen, zumal dieser Fehler doch immer zu klein ist, um selbst durch empfindliche Thermometer wahrgenommen werden zu können. Despretz hat mehrere Methoden angewandt, gibt aber das erste Stimmrecht den mit Wasser gefüllten Thermometern, die mit Quecksilber-Thermometern verglichen werden. Von 18 Versuchen, deren niedrigstes Resultat + 3°,96, und deren höchstes + 4°,02 war, deren grösste Variation also nur 0,06 von einem Centesimalgrad betrug, wurde das Mittelresultat genau zu + 4° erhalten. Er fand, dass sich das Volum des Wassers zwischen 0° und + 100° nur um 0,013 seines Volums vermehre, dass es aber während dem Maximum in einem etwas grösseren Verhältniss ausgedehnt werde. Er hat die Ausdehnung des Wassers für verschiedene Temperaturen bestimmt; das tabellarische Resultat davon ist noch nicht im Druck mitgetheilt worden.

Von der Untersuchung des Wassers ist er zu der von Salzlösungen und auch von Alkohol übergegangen. Auch hier hat er sich der, mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllten Thermometer bedient und sie mit Quecksilber-Thermometern verglichen. Die Resultate dieser Versuche sind:

*) Poggend. Ann. XLI, 58.

1) das Seewasser und alle Lösungen der Salze, Säuren und Alkalien in Wasser oder Spiritus haben ihr Maximum von Dichtigkeit, aber 2) dieses Maximum sinkt in einem grösseren Verhältniss, als der Erstarrungspunkt, dessen Variationen, gleichwie die der specifischen Gewichte, der Quantität des in der Flüssigkeit aufgelösten Salzes proportional sind.

Das Maximum der Dichtigkeit erhält sich bei kleineren Quantitäten der aufgelösten Substanz anfangs über dem Erstarrungspunkte, aber bei grösseren Zusätzen fällt es darunter, so dass schon 7 Procent der aufgelösten Substanz dasselbe bis zu — 12° erniedrigen können. Man kann es jedoch auch dann entdecken, wenn die Flüssigkeit in feinen Röhren einer Temperatur ausgesetzt wird, die weit unter dem Erstarrungspunkte liegt. Dabei findet man, dass es weder die löslichsten, noch die den Erstarrungspunkt am weitsten herabsenkenden sind, welche die Temperatur für die grösste Dichtigkeit am meisten erniedrigen, da z. B. Chlorkalium das Maximum der Dichtigkeit weit weniger erniedrigt, als Kochsalz. Hierbei muss jedoch in Erinnerung gebracht werden, dass schon Erman (Jahresb. 1830, S. 49) ein Maximum der Dichtigkeit der Lösungen über dem Erstarrungspunkte gefunden hatte, ohne es indessen unter diesem zu verfolgen.

Später hat Despretz *) angezeigt, dass er auch mit anderen geschmolzenen Körpern organischen Ursprungs, als Margarinsäure, Oelsäure, Stearin, Baumöl, Wallrath, Naphtalin und Pa-

*) L'Institut. № 218, p. 239.

raffin, Versuche angestellt habe, dass sie sich bis zum Erstarrungsmomente zusammenziehen und dieses noch mehr in dem Erstarrungsmomente thun, die also in flüssiger Form durchaus nicht das, den vorhergehenden Flüssigkeiten entsprechende Maximum der Dichtigkeit besitzen, gleich wie wir es von dem Quecksilber wissen.

Gasarten. Ausdehnung derselben durch Wärme.

Rudberg hat die im vorigen Jahresberichte, S. 65, angeführten wichtigen Versuche über die Ausdehnung der Luft zwischen 0° und + 100° abgeändert. Er hat nemlich die Höhe der Quecksilbersäule bestimmt, die erfordert wird, um bis zu + 100° erhitzte Luft bei demselben Volum zu erhalten, welches sie unter dem atmosphärischen Druck bei 0° hat. Das Mittel von vier Versuchen gab 0,36445 für die Ausdehnung der Luft zwischen dem Gefrierpunkte und Kochpunkte. Die Academie der Wissenschaften hat in Rücksicht des Werths des durch diese Versuche gewonnenen Resultats Hrn. Professor Rudberg den Lindbomschen Preis für das Jahr 1837 zuerkannt, und wird die Abhandlung über diese Versuche in Extenso in die *Vet. Acad. Handlingar* des letztverflossenen Jahrs aufnehmen.

Bemerkenswerth ist, dass Bessel *) aus astronomischen Beobachtungen den Fehler in dem aus älteren Versuchen abgeleiteten Ausdehnungs-Coëfficienten aufgefunden und ihn zu 0,36438 hergeleitet hat. Diese Uebereinstimmung ist bewundernswürdig, auch wenn gleich in der Luft, die von Bessel bestimmt wurde, die Portion Was-

*) Poggend. Ann. XLII, 175.

sergas enthalten war, welche der untern Schicht der Erde angehört.

Ausströmen der Luft durch Röhren.

Buff *) hat die im vorigen Jahresberichte, S. 69, angeführte Untersuchung durch eine Reihe von Versuchen über den Widerstand, welchen die Luft beim Ausströmen durch Oeffnungen in dünnen Wänden und kurzen cylindrischen Ansätzen erleidet, vollendet. Ich muss auf die Abhandlung selbst hinweisen, indem sie keinen kürzeren Auszug gestattet.

Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe.

Poggendorff **) hat Anweisungen und Tabellen zur Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe aus Beobachtungs-Resultaten mitgetheilt. Auch diese verdienstvolle Arbeit erlaubt keinen Auszug und kann nur in ihrer Ganzheit gebraucht werden.

Barometerskalen.

Weber ***) hat für Barometer und Thermometer eine Skale beschrieben, die auch für andere Zwecke gebraucht werden kann, und welche keines Nonius bedarf. Sie ist auf dickes Spiegelglas gestochen, dessen Rückseite der ganzen Länge und halben Breite nach foliirt ist, so dass die Hälfte der Theilstriche auf der foliirten Hälfte steht. Das von der Metallfläche reflectirte Bild des Theilstrichs, welcher weiter vom Auge ist, als die Theilung auf der Vorderseite des Glases, erscheint also auf einem gewissen Abstand um so viel kürzer, als es genau, z. B. $1/16$, von der Länge des ersteren einnimmt. Das Auge kann man dann so stellen, dass, wenn die Barometerhöhe

*) Poggend. Ann. XL, 14.
**) Poggend. Ann. XLI, 449.
***) Poggend. Ann. XL, 27.

zwischen 2, auf die Vorderseite des Glases gestellten Striche fällt, das Spiegelbild auf der Rückseite statt des Nonius dient. In Betreff der Einzelnheiten muss ich auf die Abhandlung hinweisen.

Luftpumpe.

Löwenthal *) hat eine Luftpumpe mit nur einem Stiefel, jedoch mit doppelter Wirkung, beschrieben. Ihre Einrichtung kann ohne Zeichnung nicht fasslich gemacht werden. Sie hat den Vortheil, dass aller schädlicher Raum vermieden, und der Recipient völlig luftleer gemacht werden kann, weil die Ventile nicht von den Luft-Rückständen in dem Recipienten, sondern durch eine mechanische Vorrichtung geöffnet werden.

Chemie.
Theorie der Molecüle.

In den vorhergehenden Jahresberichten habe ich der Speculationen von Persoz erwähnt, welche dieser geschickte Naturforscher fortsetzt, indem er diejenigen Resultate mittheilt, zu welchen sie ihn zu führen scheinen. Sie beschäftigen sich mit Theilen der Chemie, zu welchen keine sichere Erfahrung reicht, und welche also nur für die Speculation zugänglich sind. Wiewohl diese, ohne streng von der Erfahrung geleitet zu werden, grossen Irrthümern unterworfen sein kann, und nach verschiedener Individualität gewöhnlich zu verschiedenen Ansichten führt, so sind solche Speculationen doch nicht ohne Werth, weil die Zukunft immer Goldkörner daraus auswäscht. Persoz hat folgende Propositionen zu entwickeln gesucht.

„1. Wenn ein Körper seinen Aggregations-Zustand verändert, so verliert oder bindet sein Aequivalent Wärme in einem bestimmten Quan-

*) Poggend. Ann. XLI, 442.

titäts-Verhältniss. Dieses Verhältniss kann entweder für alle Aequivalente gleich sein, oder es beträgt davon Multipla nach ganzen Zahlen.

2. Unter übrigens gleichen Umständen verhält sich die Zeit, welche zur Verflüchtigung von flüchtigen Körpern nöthig ist, umgekehrt wie deren Atomgewichte, dividirt durch 2 oder 4.

3. Die Schmelzbarkeit der Salze in der Wärme steht im Verhältniss zu ihrer Löslichkeit in Wasser.

4. Die Schmelzbarkeit und Löslichkeit der Körper stehen in einem einfachen Verhältniss zu der Anzahl von Molecülen, die deren Aequivalent ausmachen.

5. Wenn mehrere Körper in verschiedenen Verhältnissen zu einer Reihe von Verbindungen verbunden werden können, so kann es der Fall sein, das der Körper, welcher in multiplen Aequivalenten in dieselben eingeht, bei dem Maximum der Multipla eine ungleiche Quantität von gebundener Wärme enthält. Zu dieser Proposition kann man nicht anders gelangen, als durch eine solche Molecular-Theorie, nach welcher die Schwefelsäure und Salpetersäure nicht als $S+3O$ und $2N+5O$ betrachtet werden, sondern als zusammen gesetzte Radicale von SO^2 und N^2O^4 enthaltend, welche sich in gasförmigem Zustande mit ihrem halben Volum Sauerstoffgas verbinden.

6. Ein Körper, der ungleichen Temperaturgraden ausgesetzt wird, kann, auch wenn er nicht seine feste Form verliert, sowohl in seinen chemischen als in seinen physikalischen Eigenschaften verändert werden.

7. Unter gleichen Bildungsbedingungen haben die zusammengesetzten Körper, welche dabei er-

zeugt werden, dieselbe Molecular-Zusammensetzung und vergleichbare chemische Eigenschaften.

8. Zwischen den Elementen zusammen gesetzter unorganischer und organischer Körper existirt ein so einfaches Verhältniss, dass man die Volumina dieser Elemente mit einer der Zahlen von folgenden 2 Progressionen repräsentiren kann:

= 1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32.

= 3 : 6 : 12 : 24 : 48,

aber die Körper der letzteren Reihe können vielleicht nichts anderes sein, als Produkte von Verbindungen von 2, der ersteren Reihe angehörigen Körpern, denn

1 Vol. *R.* : 2 Vol. *A.*

2 Vol. *R.* : 4 Vol. *A.*

= 3 Vol. *R.* : 6 Vol. *A.*

9. Wenn zwei oder mehrere Körper sich berühren und auf einander einwirken, so gehören die neuen Körper, welche dann entstehen, zu einer von diesen Reihen.

10. Wenn die grünen Theile der Pflanzen die Kohlensäure zersetzen und Sauerstoffgas entwickeln, so entstehen nicht Kohle und Sauerstoff, sondern Kohlenoxyd und Sauerstoff."

11. Wenn unter organischen Verbindungen ein Körper durch die Einwirkung eines anderen, aus der einen von den in № 8 aufgestellten Reihen zu der anderen übergeht, oder, wenn er in derselben Reihe bleibt, aber mehr als ein Aequivalent von seinen Elementen verloren hat, so kann der so veränderte Körper in den meisten Fällen nicht wieder zu dem zurückgehen, was er vorher war, oder keine einzige der Verbindungen veranlassen, die sich davon in seinem ersten Zu-

stande herleiten lassen. So kann Alkohol nicht wieder zu Zucker zurückgehen, Aethyloxyd nicht zu Alkohol, Benzoësäure nicht zu Benzoylwasserstoff, und aus Aethyloxyd darf man nicht Chloral erhalten können.

12. Organische Säuren, die keinen Stickstoff enthalten, scheinen beinahe alle von einem Kohlenwasserstoff gebildet zu sein, oder auch von einer Verbindung zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd, deren Elemente dann immer noch von den in № 8 angeführten Reihen verbunden sind, und welche überdem 1 Aequivalent Kohlensäure oder 1 Aeq. Wasser aufnehmen kann. Ausserdem kann in dem Kohlenwasserstoff eine Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten durch eine gleiche Anzahl von Kohlenoxyd-Aequivalenten ersetzt werden.

13. Die eigenthümlichen Säuren, welche Sauerstoffsäuren mit organischen Körpern verbunden enthalten, werden alle von dem einfachen Kohlenwasserstoff repräsentirt, der ihre Bildung veranlasste (allein, oder Kohlenoxyd enthaltend), von welchem jedoch 1 Aequivalent (d. h. ein Doppelatom) Wasserstoff weggegangen und durch ein Aequivalent Radical zu der zusammen gesetzten Säure, welche keine Reduction erlitten hat, ersetzt worden ist.

14. Die Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, sind den Amiden entsprechende Verbindungen.

15. Dadurch, dass das Wasser durch die Gegenwart gewisser organischer Körper, unter Bildung von bestimmten neuen Verbindungen, zersetzt wird, darf man nicht auf die Idee gebracht

werden, dass diese Einwirkung des organischen Körpers auf das Wasser mit dem zersetzenden Einfluss des elektrischen Stroms darauf verglichen werden kann."

Die factischen Gründe, auf die sich diese Propositionen stützen, sind noch nicht mitgetheilt worden; sie können also nicht kritisch beurtheilt werden, wenn auch die factischen Gründe in den meisten Fällen errathen werden können. So, wie sie jetzt ohne Motive dastehen, enthalten sie viel schon vorher als richtig oder höchst wahrscheinlich Angenommenes, und Vieles, was paradox aussieht, wie z. B. das Verhältniss der Verdunstungszeit zu dem Atomgewicht der verdunstenden Körper. Man vergleiche z. B. Wasser mit Brom, Schwefelkohlenstoff oder Aether, und das Verhältniss zwischen der Löslichkeit und Schmelzbarkeit der Salze; man vergleiche z. B. Chlorsilber mit Chlorkalium in Rücksicht ihrer Löslichkeit im Wasser, und die abweichenden Verhältnisse anderer Körper in Betreff ihrer Löslichkeit in anderen Verhältnissen. Ein Naturgesetz muss für alle Fälle gelten; hat es Ausnahmen, so beweisen diese, dass es unrichtig ist. Vergleicht man die achte Propositions-Reihe mit allen Postulaten der 12ten Proposition, so zeigen sich in dieser eine Menge künstlicher Vorbehalte, unter welchen das Gesetz der achten Proposition erst verfolgt werden kann, und unter diesen ist das nicht am wenigsten Anmerkungswerthe, ein Aequivalent Kohlenoxyd, zur buchstäblichen Erfüllung des Gesetzes, für 1 Aequivalent Wasserstoff gelten zu lassen. — Die 13te Proposition gründet sich auf unrichtige Thatsachen. Versuche

über die Naphtalin-Schwefelsäuren, welche ich weiter unten mittheilen werde, zeigen, dass diese Proposition in Rücksicht auf den Austausch von 1 Aequivalent Wasser gegen die Bestandtheile der Säure ungegründet ist.

Stöchiometrie. Ueber die Aequivalent-Gewichte der Körper ist von Kühn *) eine Arbeit herausgekommen, die gewiss nicht aus dem Grunde hier erwähnt zu werden verdiente, dass sie auf irgend eine Weise zum Fortschreiten der Wissenschaft beigetragen habe, die ich aber auch nicht übergehen zu dürfen glaube, da sie eine Kritik meiner Versuche über die Atomgewichte der einfachen Körper, und der Ansichten, welche ich in meinem Lehrbuche über die chemischen Proportionen aufgestellt habe, zum Gegenstande hat. Dass eine solche Prüfung gemacht werde, ist eine nützliche und selbst wichtige Sache. Die ersten Schritte, welche auf einer neu eröffneten Bahn gethan werden, geschehen mit Unsicherheit, und die Zukunft zeigt oft, dass man einen unrichtigen Weg zum Ziele genommen hat. Der, welcher keinen anderen Zweck hat, als die Ausforschung der Wahrheit, freut sich wenn diese gefunden wird, auch wenn nicht ihm selbst es glückte. Wer aber einen Anderen lehren will, richtige Wege zu gehen, der muss sie selbst kennen und beweisen, dass er sie kenne; denn sonst wird er keines Anderen Führer. Das Folgende mag zeigen, in wie weit Kühn diese Bedingungen erfüllt hat. Kühn kündigt in der Vorrede zu seiner Arbeit, S. XI, an, dass diese eine gegen

*) Lehrbuch der Stöchiometrie von Dr. O. B. Kühn. Leipzig 1837.

mich gerichtete Polemik sei (worunter verstanden wird, dass sie anstössige Ausdrücke enthalte), dass sie bezwecke, mich wenigstens an einer verwundbaren Stelle zu verletzen; er sieht voraus, dass die Wirkung davon für die Arbeit unvortheilhaft ausfallen werde und beklagt dies; um aber anders zu handeln (d. h. ruhig, zurückhaltend und ohne Verachtung desjenigen, welcher, wie es von ihm zu vermuthen ist, die Wahrheit zu seinem Endzweck *hat)*, würde er sich zu einen anderen Menschen gemacht haben. Eine einzige Stelle mag genügen, um zu zeigen, wie Kühn zu seinem Ziel geht. Nach Anführung einer Aeusserung von mir, fügt er S. 33 hinzu: „Die Erklärung fällt nemlich nach Berzelius mit derjenigen zusammen, welche nöthig ist, um die, seine Theorie perhorrescirenden, Verhältnisse der Gase und Dämpfe zusammen gesetzter Körper nicht ohne Scheingefecht in die Hände des Gegners fallen zu lassen. Man wird nicht meinen, dass die Sätze Berzelius's Schritt vor Schritt hier zu widerlegen seien: was wäre es für ein Verdienst, die bloosen Ideen eines Einzelnen, die ohne Gründe vorgetragen sind, zu bekämpfen." Nachdem er erklärt, wie meine Arbeit über die chemischen Proportionen nichts anderes, als eine Masse von Inconsequenzen und Widersprüchen wäre, fügt er hinzu, dass dies eine Excursion gewesen sei, „welche schuldige Hochachtung gegen Berzelius gebot." Die Hauptzüge in der Arbeit sind: zu erklären, dass die Idee über untheilbare Atome ungereimt sei, dass die Ansichten der elektrochemischen Theorie ganz grundlos seien, dass die Körper sich verbänden nach Mischungsgewichten, die nichts verhindert

in Brüchen zu berechnen, und dass folglich die Meinung über die Verbindungen des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, u. s. w., zu 2 Atomen Radical mit 1 oder mehreren Atomen Sauerstoff eine ganz grundlose Erdichtung sei. Kühn hat nicht selbst durch Versuche richtigere Atomzahlen bestimmt. Er hat sich zu seinen Berechnungen derselben Versuche bedient, wie ich, und hat dabei, wenn es sich auf irgend eine Weise machen liess, als Hauptresultat ein anderes angewandt, als was ich für ein solches gehalten habe, oder er hat Mittelresultate gezogen mit Anwendung von Versuchen, denen ich das Entscheidungs-Recht verweigerte, aus Gründen, von denen ich bei ihrer Beschreibung Rechenschaft gegeben habe, und auf diese Weise ist er zu kleinen Verschiedenheiten in den Zahlen gekommen. Aus einem ähnlichen Motiv nimmt er das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit. In verschiedenen Fällen, wo die Erfahrung keinen Leitfaden für die sichere Bestimmung der Atomenanzahl des Radicals gegeben hat, und wo ich von zwei Wahrscheinlichkeiten die eine vorziehe, hat er immer die angenommen, welche ich nicht gewählt habe, mit vielen Beweisen, wie ich mich immer irre. Bei der Frage über die Anzahl von einfachen Atomen in der Zusammensetzung der Kieselsäure hat er die Zusammensetzung der meisten der natürlichen Silicate durchgegangen, und hat auf 20 Seiten bewiesen, dass die Kieselsäure aus 2 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Radical bestehe. Möge dies hinreichen, von der Tendenz dieser Arbeit einen Begriff zu geben. — War damit beabsichtigt, den zu verletzen, gegen welchen sie gerichtet wurde,

so hat sie ihn gänzlich verfehlt. Ich bedauere, dass ein Mann, der sein Leben den Wissenschaften widmet, sich in dem, was er für recht und wahr hält, so irren kann über die Art, wie verschiedene Meinungen ausgewechselt werden sollen; ich habe seine Arbeit mit ungefähr demselben Gefühl durchgelesen, welches man bei dem Anblick eines zerbrechlichen Instruments hat, das in Gefahr steht, von harten und ungeschickten Händen zerbrochen zu werden.

Metalloïde und deren Verbindungen unter sich.
Wasserstoff. Ammoniakgehalt in destillirtem Wasser.

Hünefeld *) hat die Chemiker auf eine Einmischung im destillirten Wasser, die bis jetzt unbemerkt geblieben ist, und wahrscheinlich öfter darin vorkommt, als man glaubt, aufmerksam gemacht. Diese ist kohlensaures Ammoniak. Ist man zur Bereitung des destillirten Wassers genöthigt, das Wasser aus gegrabenen Brunnen anzuwenden, so besitzt das destillirte Wasser, wie man längst bemerkt hatte, besonders im Anfange der Destillation, die Eigenschaft, durch eine Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd stark getrübt zu werden. Diese Trübung hat man einem Gehalt von freier Kohlensäure zugeschrieben, aber es ist viel wahrscheinlicher, dass sie von der Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak herrührte. Die meisten Brunnen in Städten und grossen Dörfern enthalten salpetersaure Salze, entstanden aus animalischen Ueberresten, welche in der oberen Erdrinde verwesen und deren lösliche Produkte sich mit dem Meteor-Wasser allmälig in die Erdschicht senken, und das Wasser, welches sich in den hierin gegrabenen Brunnen ansammelt, ver-

*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 425—435.

unreinigen. Unter diesen löslichen Produkten befindet sich eine kleine Portion von salpetersaurem Ammoniak, welches durch die in dem Wasser vorkommende zweifach kohlensaure Kalkerde bei der Destillation zersetzt wird, und mit dem Wasser übergeht. Hünefeld hat dargelegt, dass dieses mit dem destillirten Wasser der Fall sei, welches aus dem Brunnenwasser in und um Greifswald erhalten wird. Es ist also nothwendig, das zuerst übergehende Wasser auf einen Gehalt von diesem Salz genau zu untersuchen, weil dieses am Meisten davon enthält. Man vermischt das Wasser mit einem Tropfen Salzsäure und verdunstet es im Wasserbade zur Trockne, wobei der leicht erkennbare Salmiak zurückbleibt.

Hygrometer. Peltier*) hat vorgeschlagen, als psychometrisches Instrument Nobili's Thermoscop aus einigen thermoëlektrischen Paaren anzuwenden, dessen unterer Kreis von Juncturen auf einer Unterlage ruht, die die Temperatur der Luft hat, während der obere eine flache Metallschale von Platin oder auch Silber trägt, worin Wasser verdunstet. Das Instrument soll so empfindlich sein, dass die Skale für die Magnetnadel bei trockner Witterung leicht unzureichend wird. Der Vorschlag verdient alle Aufmerksamkeit.

Grundeis. Im Jahresbericht 1831, S. 78 ist von dem paradoxen Phänomen die Rede gewesen, dass in sehr kalten Wintern auf dem Boden grösserer Wasserzüge oft Eis gebildet werde. Dieses Eis hat den Namen Bodeneis oder Grundeis erhalten. Die darüber gegebenen Erklärungen waren immer

*) L'Institut, № 211. 171.

noch in einem Punkt darin hinkend, dass die Beschaffenheit dieses Eises nicht mit der von anderem Eis gleich ist. Es bildet nemlich eine poröse Masse, von eigenthümlichem Ansehen, die sich unter dem Microscop als aus feinen und kurzen Nadeln zusammengewebt zeigt. Gay-Lussac*) hat darüber folgende Erklärung gegeben, die ich in der Kürze mittheile: In schnell fliessendem Wasser kann die Temperatur bei starker *Kälte* unter 0° fallen, während der Bewegung kann das Wasser nicht anders, als einer gestörten Salzlösung ähnlich krystallisiren. Von diesen feinen Krystallen schwimmen dann zusammengewebte Massen auf den Flüssen, sie nehmen oft eine noch niedrigere Temperatur an, als das völlig Flüssige, und wenn kleinere Theile davon durch die Strombewegung auf dem Boden gerissen werden und auf Steine, Wassergräser und dergleichen Gegenstände treffen, so erstarrt das Wasser zwischen diesem und dem porösen Eise, welches dem unter 0° abgekühlten Wasser als Krystallisationskern dient, wobei das Eis sich auf dem Boden ausbreitet. Diese Erklärung scheint alle, dem Phänomen angehörige Umstände zu umfassen.

Stickstoff. Salpetrige Säure.

Schönbein**) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die salpetrige Säure durch Wasser nicht sogleich in Stickoxydgas und Salpetersäure zersetzt werde, wieviel Wasser man auch zusetze. Hat man der Entwickelung von Stickoxydgas ihr Ende erreichen lassen, so treiben feste Körper und Pulver neue Portionen davon ganz auf dieselbe Weise aus,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LIII, 359.
**) Poggend. Ann. XL, 382.

wie sie z. B. Kohlensäuregas aus Wasser und Wein austreiben, und am Ende bleibt dennoch viel zurück, welches erst durch Kochen ausgetrieben werden kann. Da die salpetrige Säure als eine mit Basen verbindbare Säure, $\dddot{N}$, nicht als eine Auflösung von Stickoxydgas in Salpetersäure betrachtet werden kann, so ist dieser Einfluss von festen Körpern, die keinen ihrer Bestandtheile aufnehmen, ein neues Beispiel von katalytischem Einfluss.

Schwefelblumen.

Fritzsche *) hat gezeigt, dass der Schwefel in den Schwefelblumen keine Krystalle bildet, sondern ein Gewebe von Kügelchen ist, deren Durchmesser $1/50$ bis $1/200$ Linie beträgt. Auf folgende Weise hat er darzulegen gesucht, dass sie ein im zähen Zustande erstarrter Schwefel sind. Als er das Gas von kochendem Schwefel in die Luft ausblasen, das Verdichtete auf eine trockne und reine Glasscheibe fallen liess, und diese nach einer Weile unter einem zusammengesetzten Microscop betrachtete, so fand er sie mit durchscheinenden, weichen und an den Fingern klebenden Kügelchen besäet. Beim langsamen Abkühlen in der Ruhe und im Dunkeln erstarrten sie ohne Veränderung, aber im Licht und durch Erschütterung nahmen sie Krystallform an, wobei das Rhombenoctaëder sehr erkennbar war. Wurden mit einer Nadel mehrere Striche über die Oberfläche gezogen, so umgaben sich diese Striche mit Krystallen. Oel beschleunigte die Krystallisation und vereinigte den Schwefel in grössere Krystalle. Auch wenn Oel auf den erstarrenden Schwefel

*) Poggend. Ann. XLII, 453.

gegossen wird, bilden sich feine Krystalle in dem Oel. Auch der auf nassem Wege gefällte Schwefel ist in dem Zustande der Schwefelblumen.

Schweflige Säure.

Marchand *) hat folgende einfache Bereitung des schwefligsauren Gases angegeben, die sich durch wenig Kosten und ein reines Produkt auszeichnet. Man vermischt 3 Theile Schwefel mit 1 Theil Kupferoxyd, legt das Gemenge in eine, an einem Ende zugeblasene Glasröhre von nicht allzu weitem Durchmesser, und schüttet oben auf eine halb so grosse Schicht von reinem Kupferoxyd. Man verfährt dann wie bei Verbrennungen zu organischen Analysen. Zuerst wird das nach vorne liegende Kupferoxyd bis zum Glühen erhitzt und hierauf die Erhitzung nach hinten fortgesetzt, so lange noch Gas kommt. Hat man die Masse vorher nicht getrocknet, so leitet man das Gas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Schwefelwasserstoff wird nicht entwickelt, und der Schwefel, welcher gasförmig dem Gas folgt, wird durch das glühende Oxyd in schweflige Säure verwandelt. Diese Methode verdient Vorzüge vor den gewöhnlichen, mit Schwefel und Braunstein, oder mit Schwefelsäure worin Quecksilber oder Kupfer aufgelöst wird. Zur Sättigung von Alkalien mit schwefliger Säure hat jedoch Knezaureck's Methode, nach welcher Kohle mit Schwefelsäure erhitzt wird, Vorzüge wegen der ungewöhnlichen Menge von schwefliger Säure, die erhalten wird, zwar gemengt mit Kohlensäuregas, welches letztere aber die Sättigung nicht verhindert.

Schwefelstickstoff.

Soubeiran hat den Schwefelstickstoff hervor-

*) Poggend. Ann. XLII, 144.

gebracht und beschrieben, einen Körper, welchen vor ihm Gregory (Jahresb. 1837, S. 70) jedoch nicht mit Sicherheit gefunden zu haben glaubte. Zufolge Soubeiran's Versuchen ist Gregory's Praeparat nur Schwefel, mit ein wenig Schwefelstickstoff verunreinigt, gewesen. Was die Bereitung und Eigenschaften dieses neuen Körpers betrifft, so muss ich die Beschreibung davon weiter unten auf die Salze verschieben, wo ich der Verbindungen von Ammoniak mit Chlorschwefel erwähnen werde. So viel kann vorläufig angeführt werden, dass er aus NS^2 besteht, und ein Sulfid ist.

Phosphor. Verbindungen desselben mit Sauerstoff.

Im Jahresbericht 1834, S. 69 erwähnte ich der Untersuchungen, welche über die Natur des weissen Ueberzugs, der sich auf lange im Wasser verwahrten Phosphor bildet, angestellt worden sind. Pelouze hatte gefunden, dass er aus 4 Atomen Phosphor und 1 Atom Wasser bestehe, während ihn Rose nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume als reinen, wasserfreien Phosphor erkannte. Beide konnten Recht haben, weil, wenn eine Verbindung von Phosphor mit Wasser existirt, gleichwie von Chlor mit Wasser, diese Verbindung im luftleeren Raum ihr Wasser verloren, und eine dem Ansehen nach unveränderte Masse zurückgelassen hat. Mulder*) hat darüber eine andere Ansicht. Er hatte gefunden, dass weisse Phosphorstangen, auf welchen das Wasser erneuert wurde, in einigen Tagen im zerstreuten Lichte, dem sie jedoch auch mit dem alten Wasser ausgesetzt gewesen waren,

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 20.

roth wurden, dass aber sowohl ihre rothe Farbe, als auch die Farbe des auf die gewöhnliche Weise erhaltenen rothen Phosphoroxyds, durch Phosphorwasserstoff, womit er das Wasser sättigte, weggenommen wurde, so dass die weisse Farbe wieder kam. Mulder vermuthete nun, dass der weisse Phosphor eine Verbindung von Phosphorwasserstoff mit rothem Phosphoroxyd wäre, was wieder auf dasselbe hinaus kommt, wie eine Verbindung von Wasser mit Phosphor. Ueber diesen Körper bleibt also immer noch zu erforschen: ist er eine Verbindung von Phosphor mit Wasser, welches im luftleeren Raum davon abdunstet? kann er als eine Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Phosphoroxyd betrachtet werden? oder ist er nur Phosphor in einer anderen Modification, entsprechend einem der Zustände, in welchen der Phosphor ungleich beschaffene Phosphorsäuren bildet?

Phosphoroxyd und phosphorsaures Phosphoroxyd.

Im Jahresbericht 1837, S. 76, führte ich einige besonders interessante Versuche über eine neue Verbindung von Wasserstoff mit Phosphor von Leverrier an. Derselbe Chemiker *) hat seine Versuche über die Verhältnisse des Phosphors fortgesetzt, die Eigenschaften des Phosphoroxyds genauer beschrieben, und daran die Fähigkeit entdeckt, sich nicht nur mit Basen, sondern auch mit Phosphorsäure zu verbinden. Die Versuche verrathen viel Scharfsinn und sind mit besonderer Deutlichkeit beschrieben.

In einem Glaskolben von 38 bis 40 Dec. Cubikzoll Inhalt, und mit einem Hals von 4 Zoll

*) Ann. de Ch. et de Phys. LV, p. 257.

Länge und 1 Zoll Weite (die bestimmte Form des Gefässes hat auf das vollständigere Gelingen der Operation Einfluss), wird Phosphorsuperchlorür (PCl^3) gegossen und in dieses wohl abgetrocknete Phosphorstückchen von ½ Gran geworfen, bis auf dem Boden eine Schicht von ⅘ Zoll Dicke liegt, und dann noch ein wenig mehr Phosphorsuperchlorür oben auf gegossen; der Phosphor wird aufgelöst und in flüssiger Form dem Zutritt der Luft dargeboten, was 24 Stunden lang ungehindert unterhalten wird. Um 2 Grammen Phosphoroxyd zu bekommen, sind jedoch 8 bis 10 auf diese Weise vorgerichtete Kolben erforderlich. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Oberfläche mit einer weissen Kruste von Unterphosphorsäure (*acide phosphatique*) bedeckt, und der Boden des Kolbens unter dem noch nicht oxydirten Theil des Phosphors mit einer gelben Rinde von phosphorsaurem Phosphoroxyd überzogen. Man decanthirt den Chlorphosphor in einen anderen Kolben, nimmt die zurückgebliebenen, gewöhnlich in der gelben Rinde befestigten Phosphorstücke einzeln heraus und bringt sie in reines kaltes Wasser. Dasselbe macht man mit der abgelösten gelben Rinde. Das Wasser löst dabei Phosphorsäure, Unterphosphorsäure und phosphorsaures Phosphoroxyd, und bekommt davon eine gelbe Farbe, die dem letzteren angehört. Die von dem ungelösten Phosphor abfiltrirte Flüssigkeit wird bis + 80° erhitzt, dabei trübt sich dieselbe, Phosphorsäure und Phosphoroxyd werden abgeschieden, und ein Hydrat des letzteren fällt ziemlich schwer zu Boden, welches man auf einem Filtrum mit warmem Wasser abwäscht, dann in ein

Porcellangefäss absprützt, nachdem es sich darin niedergesetzt hat das Wasser abgiesst und den Rückstand im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet. Hierbei geht nicht nur das mechanisch eingesogene Wasser, sondern auch das Hydratwasser weg, während das reine Oxyd in Gestalt von rothen Körnern, von denen einige ein krystallinisches Ansehen haben, zurückbleibt. Leverrier behauptet, dass, wenn das Vacuum so gut werde, dass das Wasser gefriere, bevor es verdunsten könne, und die Schale dann herausgenommen werde, das Hydrat sein Wasser verloren habe, aber nach dem Aufthauen des Eises seine feinere Pulverform und gelbe Farbe behalte. — Genaue und zweckmässig angestellte Versuche haben dargelegt, dass das Phosphoroxyd in diesem Zustande keine Spur von Chlor oder Wasserstoff enthält. Um die Zusammensetzung des Oxyds zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oxydirt, mit einer gewogenen Menge Bleioxyd vermischt, damit eingetrocknet und geglüht. Das Bleioxyd hielt die Phosphorsäure zurück, der Unterschied im Gewicht von dieser und dem angewandten Oxyd zeigte, wie viel das Oxyd bei der Verwandlung in Säure zugenommen hatte, und dies entsprach $4P + O = P^2O$, d. h. es enthält bei derselben Menge Phosphor halb so viel Sauerstoff, als die unterphosphorige Säure.

Das Phosphoroxyd ist in Körnern roth, als feines Pulver gelb, ohne Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser und so wohl in diesem, wie in Alkohol und Aether unlöslich. Es kann in trockener Luft, selbst in Sauerstoffgas aufbewahrt

werden. In feuchter Luft wird es auf Kosten des Wassergases langsam oxydirt, und riecht dann schwach nach Phosphorwasserstoffgas. Unter keiner Bedingung leuchtet es im Dunkeln. Im luftleeren Raume oder in Gasarten, die es nicht oxydiren können, erträgt es + 300° ohne eine andere Veränderung zu erleiden, als tiefer roth zu werden. Aber ein wenig über den Siedepunkt des Quecksilbers wird es in Phosphor, welcher überdestillirt, und in vollkommen weiss zurückbleibende Phosphorsäure zersetzt. Auch an der Luft entzündet es sich nicht eher, als bis es anfängt in Phosphor und Phosphorsäure zersetzt zu werden. Durch Chlor wird es in Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäure verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit in der Wärme schweflige Säure. Salpetersäure verwandelt es in Phosphorsäure. Salzsäure wirkt darauf weder in Gasform noch in seiner concentrirten Auflösung in Wasser. Von Eisenoxydsalzen wird es zu Phosphorsäure oxydirt, die sich mit dem Eisenoxydul verbindet. Mit chlorsaurem Kali detonirt es so leicht, dass die Vermengung damit äusserst gefährlich ist.

Der rothe Körper, welcher durch Verbrennen des Phosphors an der Luft oder beim Einleiten von Sauerstoffgas auf geschmolzenen Phosphor in kochendem Wasser erhalten wird, ist dasselbe Oxyd; der darin enthaltene überschüssige Phosphor kann daraus mit Phosphorsuperchlorür ausgezogen werden. Durch die Erhitzung hat es die Fähigkeit verloren, sich mit Wasser und Basen zu verbinden; dasselbe gilt auch für das auf die vorhergehende Weise bereitete Oxyd nach der Erhitzung bis zu + 300°.

Das Hydrat besteht aus 1 Atom Phosphoroxyd und 2 Atomen Wasser. Der Wassergehalt ist schwierig zu bestimmen, weil er so leicht beim Trocknen fortgeht. Durch Waschen mit wasserfreiem Alkohol wurde es von Wasser, und durch Waschen mit reinem Aether wieder von Alkohol befreit. Noch von Aether durchtränkt wurde es in einem Strom von trocknem Wasserstoffgase erhitzt, der Aether und das Wasser in ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr getrieben, und der Aether daraus durch einen fortfahrenden Strom Wasserstoffgas weggeführt. Eine Temperatur von +40° bis 50° reicht völlig hin, um es von seinem Wasser zu trennen. Im Wasser behält es auch bei +100° seinen Wassergehalt, und erst nach 48stündigem Kochen war er theilweise ausgetrieben. Dabei hatte sich ein wenig Phosphorsäure in der Flüssigkeit gebildet. Das Hydrat kann noch so lange gewaschen werden, ohne die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, zu verlieren. Im Wasser ist es in geringem Grade löslich. Diese Lösung wird durch ein eingetropftes Kupferoxydsalz dunkel. Wird es unter Wasser unmittelbar dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird es zersetzt, und dabei bilden sich Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas.

Die Eigenschaft dieses Körpers, Lackmus zu röthen, deutet darauf, dass er den Charakter einer Säure habe. Er verbindet sich mit Basen. Wird das Hydrat oder das nicht stark erhitzte Oxyd mit einer Lösung von Kali, Natron oder Ammoniak übergossen, so werden sie schwarz, und diese schwarze Farbe gehört einer Verbindung des Alkalis mit dem Phosphoroxyde an.

Säuren ziehen daraus das Alkali aus und stellen die gelbe Farbe wieder her. Dieses Verhalten unterscheidet es von dem festen Phosphorwasserstoff, dem es sonst in Betreff der Farbe ähnlich ist, aber dieser behält seine Farbe bei der Behandlung mit Alkali. Das Phosphoroxydulkali ist in geringer Menge im Wasser auflöslich, und diese Auflösung schwärzt die Lösung eines Kupferoxydsalzes stark. Durch das Hinzukommen von Wasser werden diese Verbindungen schnell verändert, es entwickelt sich fast reines Wasserstoffgas, während phosphorsaures Alkali gebildet wird. War das Alkali im hinreichenden Ueberschuss vorhanden, so verschwindet die schwarze Verbindung gänzlich; war sie aber neutral, so wird von dem Oxyd so viel zerstört, dass das Alkali in phosphorsaures Salz verwandelt wird, und der Rest des Oxyds in Gestalt von Hydrat übrigbleibt. Das Phosphoroxyd verbindet sich mit trocknem Ammoniakgas. 100 Theile Oxyd absorbiren 4,8 bis 4,9 Theile Ammoniak, was 5 Atome Oxyd auf 1 Doppelatom Ammoniak ausmacht. In trockner Luft geht ein Theil Ammoniak wieder weg, während ein anderer so gebunden bleibt, dass er selbst nicht von schwachen Säuren ausgezogen wird: ein Umstand, der nicht stattfindet, wenn das Oxyd auf nassem Wege mit Ammoniak verbunden wird. Um daraus das Ammoniak auszuziehen und dem Oxyd seine Farbe wieder zu geben, muss Schwefelsäure oder Salzsäure angewandt werden. Leverrier hat nicht untersucht, ob bei der Absorption des Ammoniaks Stickgas entwickelt wird; die Verbindung kann vielleicht aus phosphorsaurem Ammoniumoxyd und Phosphoramid

bestehen, welches kräftigere Säure erfordert, um in Oxydhydrat und Ammoniak verwandelt zu werden.

Mit Kali bildet es eine lösliche Verbindung, die erhalten wird, wenn man Phosphoroxyd zu einer schwachen Lösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol setzt (in einer concentrirten Lösung wird das Oxyd unter Entwickelung von Wasserstoffgas sogleich zersetzt), worin es sich mit einer stark rothen Farbe auflöst. Setzt man mehr Oxyd hinzu, als zur Sättigung des Kalis bis auf diesen Grad nöthig ist, so wird das Zugesetzte ungelöst und schwarz, und man kann auf diese Weise mit hinreichend zugesetztem Oxyd alles aufgelöste Kalisalz ausfällen. Wird das aufgelöste Kalisalz in verdünnte Schwefelsäure getropft, so fällt Phosphoroxydhydrat nieder. Keins von diesen Salzen konnte in trockner Gestalt erhalten werden; es ist dies nicht ohne Zersetzung möglich. Baryt- und Kalkwasser geben auch schwarze Verbindungen mit dem Oxyd. Leicht reducirbare Basen und deren Salze, z. B. von Kupfer und Silber, werden so wohl auf trocknem als auf nassem Wege durch die reducirende Wirkung des Oxyds zersetzt.

Fast sollte man glauben, dass es Leverrier geglückt sei, diese schwache Säure auch mit Aethyloxyd zu verbinden.

Als aus dem, von Phosphor mittelst Sauerstoff in warmem Wasser hervorgebrachten Oxyde der freie Phosphor mit Aether ausgekocht wurde, so blieb ein dunkles pommeranzengelbes Pulver, welches nicht von einer kohlehaltigen Verbindung zu befreien war, von der, wenn es in erhöhter Temperatur zersetzt wurde, Kohle mit Phosphor-

säure zurückblieb. Es enthielt 90,3 Procent Phosphoroxyd und 9,7 Procent Aetherbestandtheile. Wäre es eine Verbindung von 1 Atom Phosphoroxyd und 1 Atom Aethyloxyd, so müsste es aus 90,42 von dem ersteren und 9, 58 von dem letzteren bestehen. Es kann sehr lange mit Wasser gekocht werden, ohne dass es sich zersetzt. Im trocknendem Zustande bildet es Wolken, die im Dunkeln schwach leuchten. Trocken entstehen sie erst bei + 150°, mit Verbreitung des Geruchs nach Phosphorwasserstoffgas, aber es entzündet sich dabei nicht in der Luft, wiewohl es allmälig sauer wird und ein Gemenge von Kohle und einer rothen Substanz zurücklässt. Bei stärkerer Erhitzung entzündet es sich mit Flamme, und hinterlässt kohlehaltige Phosphorsäure. Auch scheidet gasförmiges Chlor daraus Kohle ab. Es löst sich in Salpetersäure und verbindet sich mit Alkali. Leverrier hat nicht versucht, ob dabei Alkohol abgeschieden werde.

Die Bereitung des phosphorsauren Phosphoroxyds aus dem vorhin erwähnten Gemenge desselben mit Phosphorsuperchlorür und Phosphor erfordert, dass die Masse von Anfang an nicht mit Wasser behandelt werde. Nach dem Decanthiren des Chlorphosphors wird der Rückstand mit Aether gewaschen, um den grössten Theil der freien Säuren wegzunehmen. Darauf wird die gelbe Verbindung in wenigem, wasserfreiem Alkohol aufgelöst, der den Phosphor zurücklässt. Die filtrirte Lösung wird darauf mit Aether vermischt, der aus dem Alkohol das phosphorsaure Oxyd fällt, welches mit Aether gewaschen wird. Durch neue Auflösung im Alkohol und Fällung

daraus mit Aether, wird es vollkommen rein erhalten. Der Aether wird davon im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet. Es ist nun eine pommeranzengelbe Masse, die sich leicht zu Pulver reiben lässt, geruchlos ist und wenig Geschmack besitzt. Von Alkohol und Wasser wird es mit gelber Farbe aufgelöst. Die Lösung im Wasser wird innerhalb einiger Tage unter Absetzung von Phosphoroxyd zersetzt, und sogleich, wenn sie, wie wir vorher gesehen haben, *bis zu* $+ 80^0$ erhitzt wird. In offener Luft zieht sie allmälig Feuchtigkeit an und verwandelt sich in ein Gemisch von wasserhaltiger Phosphorsäure und Phosphoroxyd. Wird die mit Wasser frisch bereitete Lösung mit Alkali vermischt, so färbt sie sich braun, ohne gefällt zu werden, wahrscheinlich wird ein Doppelsalz der Phosphorsäure und des Phosphoroxyds mit Alkali gebildet. Wird aber das Gemisch erwärmt, so fällt Phosphoroxyd-Alkali nieder. Die Analyse ergab, dass die Phosphorsäure 4 mal so viel Sauerstoff enthält, als das Oxyd $= 5P^2O + 4PO^5$. Dies Verhältniss ist nicht sehr warscheinlich; aber Leverrier fand immer, dass, sobald Aether zur Abscheidung der Verbindung angewandt worden war, sie eine Portion davon enthielt, die nicht abgeschieden werden konnte, und hält es für möglich, dass diese Verbindung die Ursache der Abweichung von dem wahrscheinlicheren Resultat $P^2O + PO^5$ gewesen sei.

Hierbei möchte ich wohl fragen, ob es wirklich eine Verbindung der Phosphorsäure mit Phosphoroxyd gewesen sei, oder ein Oxyd PO^2, wovon 3 Atome sich mit Wasser in 1 Atom Phos-

phorsäure und in 1 Atom Phosphoroxyd zersetzen? Leverrier bemerkt ausserdem, dass die Verbindung von Phosphorsuperchlorür mit Phosphor beim Ausschluss des Einflusses von Licht diese Verbindung nicht bildet, wie lange sie auch von der Luft getroffen wurde. Aber im Tageslicht fängt ihre Oxydation sogleich an, und im unmittelbaren Sonnenlichte wird der neugebildete Körper roth.

Schwefelphosphor.

Von den Verbindungen des Phosphors bleiben uns noch zwei zu studiren übrig, die existiren, aber nicht der Gegenstand von Untersuchungen gewesen sind, nemlich die beiden Sulfide des Phosphors. Bei der grösseren Arbeit über die Schwefelsalze *), die ich schon vor 15 Jahren bekannt machte, hatte ich auch eine Untersuchung derselben und ihrer Salze angefangen, als mich ein Freund benachrichtigte, dass einige von ihm beobachtete hierhergehörige Verbindungen ihn zur näheren Untersuchung derselben veranlassten. Um zu vermeiden, was man in den Wissenschaften mit Unrecht Collision nennt und die nicht vermieden werden sollte, weil es nützlich ist, dass zwei oder mehrere, die vielleicht selten ganz gleiche Gesichtspunkte haben, denselben Gegenstand behandeln, unterbrach ich die angefangenen Versuche über die Phosphorsulfide. Ich hatte gefunden, dass sowohl KS^5 als KS^5 in concentrirter Lösung beim Digeriren in einem bedeckten Gefäss allmälig Phosphor auflösten und ganz ihre Farbe verloren, was auch mit den entsprechenden Verbindungen des Schwefels mit Natrium, Calcium, Strontium und Barium stattfand, in wel-

*) Vet. Acad. Handl. 1823.

chen letzteren zugleich blass fleischrothe, schwerlösliche Verbindungen abgesetzt wurden. Diese blieben so unangerührt 12 Jahre lang stehen, während welcher Zeit die Luft sich allmälig einen Weg durch die Körke gebildet und eine Einmengung von Sauerstoffsalzen veranlasst hatte, weshalb sie dann weggegossen wurden. Inzwischen bezeichne ich dies als Gegenstand einer sehr interessanten Untersuchung. Ein hiermit im Zusammenhang stehender Gegenstand ist von Böttger *) behandelt worden. Er hat gezeigt, dass, wenn der Phosphor mit einer Lösung von KS^5 in Alkohol, erhalten durch Sättigung einer siedendheissen Lösung von Kalihydrat in Alkohol mit trocknen Schwefelblumen, bei einer Temperatur, in welcher der Phosphor schmilzt, behandelt, damit eine Weile umgeschüttelt und hierauf in einem offenen Gefäss 4 Tage lang sich überlassen wird, ein Sauerstoffsalz gebildet werde, welches niederfalle und sich mit dem unaufgelösten Phosphor vermische. Dieses Salz hat Böttger nur für unterschwefligsaures Kali gehalten, aber es kann auch phosphorsaures enthalten. Man erhitzt dann noch ein Mal, schüttelt das Gemisch um, lässt es erkalten, decanthirt darauf die Flüssigkeit und wäscht das Salz mit Wasser weg, welches eine Verbindung von Phosphor mit Schwefel so klar und farbenlos, wie Wasser, zurücklässt. Eine ganz gleiche Verbindung hatte sich auch bei mehreren von meinen Versuchen aus Kali-Schwefelleber gebildet, die in Wasser aufgelöst und in einem bedeckten Gefäss mit mehr Phosphor, als zur Entfärbung der

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 357.

Lösung nöthig war, digerirt wurde. Ueber die Bildung scheint sich Böttger die Theorie gemacht zu haben, dass der Schwefel, welcher während des Zutritts der Luft in Freiheit gesetzt wird, sich vorzugsweise mit dem Phosphor verbindet. Aber die richtige Ansicht dürfte sein, dass von $2KS^5$ sich $2\acute{K} + \overset{\prime\prime\prime}{\not{P}}$ bildet, wobei 5 Atome Schwefel unangewandt bleiben, die sich mit dem Ueberschuss von Phosphor zu einer niedrigeren Schwefelungsstufe verbinden. Solcher existiren wahrscheinlich mehrere, sie sind aber hinsichtlich der bestimmten Proportionen niemals studirt worden, darum vielleicht nicht, weil sie sich mit einander mischen lassen und Phosphor in einem solchen Ueberschuss auflösen können, dass er in farblosen Krystallen daraus krystallisirt erhalten werden kann. Auch von dieser Seite hat Böttger nicht die von ihm hervorgebrachte Verbindung betrachtet.

Die neue Verbindung kann ein ganzes Jahr aufbewahrt werden, wenn sie in einer wohl verschlossenen Flasche mit Aether übergossen verwahrt wird. Der Schwefelphosphor kann in der Wärme so viel Schwefel und Phosphor auflösen, dass diese nachher daraus anschiessen. Die übrig bleibende Flüssigkeit hätte in beiden Fällen analysirt zu werden verdient, besonders da Böttger gezeigt hat, dass aller überschüssige Schwefel durch wiederholte Digestionen mit Aether weggenommen werden kann. Es würde einen Begriff von den Grenzen der wechselseitigen Verbindung gegeben haben. Auf Löschpapier getropft entzündet er sich bei $+ 24^{\circ}$. Bekanntlich

veranlasst der Schwefelphosphor beim Kochen mit Wasser bisweilen Explosionen, die jedoch weniger in der Reaction des Wassers auf den Schwefelphosphor gesucht werden dürfen, als in der obenauf stattfindenden Entzündung des Gasgemisches. Mit Alkohol, Aetherarten, Terpenthinöl und Petroleum kann er ohne alle Gefahr gekocht werden. Alkohol von 0,833 löst eine Portion davon auf, worauf er durch Wasser milchig wird. Auch Aether löst davon eine Portion auf und gibt dann beim Verdunsten in gelinder Wärme bei + 30° im Dunkeln eine hohe phosphorische Flamme, gleich der von auf einen warmen Ziegelstein getropftem Aether. In Terpenthinöl verwahrt, verändert er allmälig dessen Zusammensetzung, der Schwefelphosphor wird klarer und dünnflüssiger, während das Oel einen gelbrothen, zähen Körper, ähnlich dem um Kalium in Petroleum sich bildenden, absetzt. Wird der Schwefelphosphor mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gekocht, so wird der Schwefel ausgezogen, bis nur noch Phosphor übrig ist. Der Schwefelphosphor mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen. Auf Jod getropft, entzündet sich der Schwefelphosphor bei + 14°. Aufgegossene Salpetersäure von 1,52 wird mit Heftigkeit zersetzt und entzündet ihn in kurzer Zeit. Aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wirken weder Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht, noch Salzsäure von 1,12 specif. G., noch Schwefelsäure von 1,850 sp. G. darauf ein. Bei der Aufbewahrung unter Kreosot erhält er sich klar, das Kreosot aber bekommt einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff und die Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten.

Phosphor mit Schwefelkohlenstoff.

Böttger hat ferner gefunden, dass der Phosphor, wenn er rein ist, von Schwefelkohlenstoff (CS^2) bis zum 20fachen Gewicht des letzteren aufgelöst wird. Zugleich hat er bemerkt, dass der Schwefelkohlenstoff das Phosphoroxyd so wie auch die weisse Rinde, womit der Phosphor bei langer Aufbewahrung in Wasser überzogen wird, nicht auflöst. Dieser letzte Umstand verdient Aufmerksamkeit, weil er einen charakteristischen Unterschied zwischen dem weissen Phosphor und dem unveränderten inneren Theil begründet, mag dieser Unterschied nun in einem Wassergehalt des ersteren, oder in etwas Anderem bestehen. Eine Verbindung von 1 Theil Schwefelkohlenstoff mit 16 Theilen Phosphor bekleidet sich unter Aether und bei Zutritt des Lichts mit einer pommeranzengelben Rinde, und, wenn sie oft umgeschüttelt wird, so findet man sie nach 10 bis 12tägigen Aussetzen an das Sonnenlicht ganz und gar darin verwandelt. Vermuthlich ist dieser gelbe Körper dieselbe Aethyloxyd-Verbindung, die so eben nach **Leverrier** angeführt wurde. Ein ganz gleicher Körper wird erhalten, wenn man Schwefelphosphor mit 80procentigem Alkohol schüttelt, so lange dieser etwas auflöst, dann den Alkohol abgiesst und mit Wasser vermischt, wobei er milchig wird. Setzt man diese milchige Flüssigkeit dem Sonnenlichte aus, so verwandelt sich das darin suspendirte allmälig in ein orangegelbes Pulver, und die Flüssigkeit enthält phosphorige Säure und riecht nach Schwefelwasserstoff. Vielleicht ist diese Bereitungsmethode leichter, als die von **Leverrier**. Löst man Schwefelkohlenstoff in Aether auf und setzt der Lösung Phosphor hinzu,

so verbindet sich dieser mit dem Schwefelkohlenstoff und bildet damit ein Liquidum unter dem Aether. — Der Phosphor, welcher eine Spur von Schwefelkohlenstoff zurückhält, sieht wie Campher aus, durch ein wenig mehr wird er weich und körnig, wie Gänsefett.

Wird Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und Campher vermischt und Phosphor zugesetzt, so fällt dieser den Schwefelkohlenstoff aus und wird flüssig, der Campher aber bleibt in der Lösung zurück und scheint sich nicht mit dem Phosphor zu verbinden.

Bereitung von Jod und Brom.

Zu der im Jahresberichte 1837, S. 81, angeführten Bereitungsmethode des Jods habe ich jetzt eine andere, von Barruel d. Ä.*) entdeckte hinzuzufügen, die darin besteht, dass die Mutterlauge des Kelps, nachdem daraus das kohlensaure Natron abgesetzt ist, eingetrocknet, der Rückstand mit $\frac{1}{10}$ Braunstein vermischt und damit gelinde geglüht wird, um das unterschwefelsaure Natron und Schwefelnatrium, die darin enthalten sind, in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Wenn die filtrirte Lösung einer Probe beim Sättigen mit Schwefelsäure kein Schwefelwasserstoffgas mehr gibt und keinen Schwefel fallen lässt, so ist das Gemisch hinreichend erhitzt. Das Salz wird dann mit Wasser ausgezogen und genau in so viel davon gelöst, dass die Lösung 36° *Beaumé* (1,333 spec. Gewicht) hat; in diese Lösung wird Chlor eingeleitet, wodurch das Jod niederfällt. Um nicht zu viel einzuleiten, muss man gegen den Punkt, bei welchem das Jod fast ausgefällt ist,

*) Journ. de Pharmacie XXIII, 17.

das Gasentwickelungsrohr herausziehen, und nachdem das Jod niedergefallen, die obere Flüssigkeit abgiessen; so lange noch Jod zurück ist, bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine sichtbare Haut von Jod. Wenn sich diese nicht mehr zeigt, so ist das Jod ausgefällt, und die Flüssigkeit besitzt beim Klären einen schwachen Stich ins Rothe. Dann wird es gesammelt, abtropfen gelassen und sublimirt. Ein hinzugekommener Ueberschuss von Chlor, der lösliches Chlorjod bildet, kann weggenommen werden, und zwar unter Fällung von Jod, durch eine zurückbehaltene Portion der Lösung. Nach der Abscheidung des Jods wird die Flüssigkeit zur Gewinnung von Brom benutzt.

1250 Gewichtstheile der Flüssigkeit werden mit 32 Theilen Braunstein und 25 Theilen Schwefelsäure von 1,825 vermischt; das Gemisch wird aus einer tubulirten Retorte in eine tubulirte Vorlage, die in den Retortenhals eingeschliffen und mit einem eingeschliffenen Rohr, welches in eine Eprouvette reicht, versehen ist, destillirt. Die Masse wird ins Kochen gebracht, und dieses so lange unterhalten, als sich noch rothe Dämpfe von Brom zeigen. Diese verdichten sich in der Vorlage und werden daraus durch gelinde Erwärmung in die stark abzukühlende Eprouvette getrieben. Darauf gibt man in die Retorte noch mehr Schwefelsäure und Braunstein, und fährt mit der Operation fort, im Fall sich aufs Neue noch rothe Dämpfe zeigen.

Chlorjod. Soubeiran *) hat das Chlorjod untersucht und

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 49.

gefunden, dass das grösste Verhältniss worin das Jod mit Chlor verbunden werden kann, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege $= ICl^5$ sei, welches aus 45,66 Chlor und 54,34 Jod besteht. Es ist dies dieselbe Verbindung, welche durch Destillation des chlorsauren Kalis mit Jod erhalten wird. Kane*) hat gezeigt, dass sie sich noch in einem anderen Verhältnisse vereinigen lassen, wenn nemlich die vorhergehende Verbindung mit *Jod* gesättigt wird. Diese Verbindung ist tief rothbraun, mit rothgelber Farbe in Wasser löslich, bewirkt auf der Haut einen tief gelben, schmerzenden Fleck, auf dem der Schmerz fortdauert, nachdem das Chlorjod abgewaschen ist. Bei der Destillation wird es theilweise in Jod und in die vorhergehende Verbindung zersetzt und kann durch wiederholte Destillationen so ganz zersetzt werden. Aus verschiedenen Metalloxyden entwickelt es Sauerstoffgas. Mit Zinnchlorür verbindet sich dieses Chlorjod zu einem in glänzenden pommeranzengefärbten Prismen krystallisirenden Salz, welches aus 2 Atomen Chlorid und 1 Atom Jodür besteht.

Im Jahresberichte 1831 S. 72 erwähnte ich einiger Versuche von Johnston, die zum Zweck hatten zu zeigen, dass die schwarze, kohlenähnliche Masse, die nach der trocknen Destillation von Quecksilbercyanid zurückbleibt, eine isomerische Form von Cyan sei, die auch erhalten werde, wenn der braune Absatz aus einem mit Cyangas gesättigten Alkohol der trocknen Destillation unterworfen wird. Johnston hat sie später Cyan.

*) L. and E. Phil. Mag. X, 430.

Paracyan. *Paracyan* genannt. Diese zwei verschiedenen Zustände stimmen sehr wohl mit den verschiedenen Zuständen des Cyans in der Cyansäure und Knallsäure überein. Johnston *) hat nun das Resultat von späteren Versuchen mit dem kohlenähnlichen Körper bekannt gemacht, welcher aus der Lösung des Cyans in Alkohol, so wie auch bei der freiwilligen Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure niederfällt, die nach ihm beide identisch sind, und aus $N^4C^3H^2 + 2\dot{H}$ bestehen. Bei der Verwandlung in Paracyan geht kohlensaures Ammoniak nach folgendem Schema weg:

Vor der Erhitzung	1 Atom	$3C + 4N + 2H.$
	2 Atome	$4H + 2O$
		$3C + 4N + 6H + 2O.$
Nach d. Erhitzung	1 Atom	$Cy = 2C + 2N$
	1 At.	$NH^3\ddot{C} = C + 2N + 6H + 2O$
		$3C + 4N + 6H + 2O$

Hierin liegt etwas sehr Hinkendes. Johnston fügt hinzu, dass mit dem kohlensauren Ammoniak ein wenig Wasser weggehe. Das Ammoniaksalz kann also nicht wasserfrei sein, sondern es ist kohlensaures Ammoniumoxyd, was nach dem angegebenen Schema unmöglich gebildet werden kann. Das Paracyan soll in concentrirter Schwefelsäure löslich sein, und diese Verbindung ein krystallisirendes Salz mit Quecksilberoxyd hervorbringen. Ob sie eine Cyanschwefelsäure ist, hat er nicht angegeben.

Der braune Körper, welcher durch die freiwillige Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure gebildet wird, löst sich in Salpetersäure mit gelber

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 280.

Farbe auf, worauf ihn Wasser wieder mit gelber Farbe ausfällt. Er enthält Kohlenstoff und Stickstoff zu gleichen Atomen, und liefert bei der trocknen Destillation Kohlensäure und Cyangas, wobei Paracyan zurückbleibt. Er besitzt die Eigenschaften einer Säure, und Johnston nennt ihn *Paracyansäure*. Das Quecksilberoxydulsalz derselben ist sehr schwer löslich und fällt selbst aus der erwärmten Lösung der Paracyansäure in Salpetersäure nieder. Er hat die Salze derselben mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd analysirt, wie es scheint auch durch Verbrennung, und dadurch gefunden, dass die Paracyansäure aus C^8N^8O bestehe, und dass ihre Sättigungscapacität mit ihrem Sauerstoffgehalt gleich sei, z. B. $\dot{A}g + C^8N^8O$. Dies würde dann ausweisen, dass das Paracyan eine polymerische Modification von Cyan wäre und eine 4 Mal so grosse Anzahl von Atomen der einfachen Elemente enthielte. Die paracyansauren Salze hinterlassen bei der trocknen Destillation einen braunen Rückstand, und geben Kohlensäuregas und Cyangas aus. Diese Angaben verdienen hinreichende Aufmerksamkeit, um den Wunsch zu erregen, dass auch die Versuche, worauf sie sich gründen, in Betreff ihrer Einzelheiten bekannt gemacht werden mögen. Paracyansäure.

Im Jahresberichte 1836, S. 112 führte ich Liebig's höchst wichtige Entdeckungen einer Reihe basischer und saurer Körper an, die Stickstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten. Unter diesen befand sich ein Körper, welcher den Namen Melam erhalten hat (Ebend. S. 117). Er bildet den Rückstand, welcher nach der trocknen Destillation von Schwefelcyanammonium zurück- Melam und Ammelid.

bleibt, und besteht aus $C^6N^{11}H^9$, oder vielleicht aus der doppelten Anzahl dieser Atome. Liebig hatte gefunden, dass dieser Körper nach der Behandlung mit Salpetersäure Cyanursäure zurücklasse, und dass dieses dadurch leicht erklärbar sei, dass die Salpetersäure daraus Ammoniak ausziehe und dass dieses durch Wasser ersetzt werde. Da aber zufolge dieser Erklärung auch andere Säuren dieselbe Veränderung bewirken müssten, was nicht der Fall zu sein schien, so betrachtete Liebig das Verhalten als nicht richtig ermittelt. Unter seiner Leitung hat er nun von Knapp *) Versuche anstellen lassen, um das Verhalten dabei zu erforschen. Die Resultate davon sind, dass, wenn das Melam in concentrirter Salpetersäure von 1,49 bei gelinder Wärme bis zur völligen Sättigung aufgelöst wird, man eine Lösung erhält, die durch salpetrige Säure gelb gefärbt ist, beim Erkalten erstarrt, und durch Wasser gefällt wird. In dem letzteren Fall lässt sich der gefällte Körper leicht auswaschen. Die Mutterlauge enthält nichts anderes, als freie Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak, und salpetersaures Ammelid (Ebend. 126), welches in schönen, deutlich prismatischen Krystallen anschiesst, die mit Wasser behandelt ein weisses Pulver ungelöst zurücklassen und eine saure Lösung von salpetersaurem Ammelid liefern. Der weisse Körper, welcher durch Wasser aus der gesättigten sauren Lösung gefällt wird, ist, so wie auch das, was Wasser aus den Krystallen absondert, Ammelid, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung er hat; das

---

*) Ann. der Pharmacie, XXI, 241.

letztgenannte ist nämlich $= C^6H^9N^9O^3$. Wird dieses Ammelid in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich nach folgendem Schema in Cyanursäure:

Ein Atom Melam .	=	6C + 9H + 11N
verliert NH^3 durch die Einwirkung der Säure	=	6H + 2N,
worauf übrig bleibt .	=	6C + 3H + 9N,
was 1 Doppelatom Ammoniak gegen 3 Atome Wasser vertauscht . . .	=	6H + 3O
und ein Atom Ammelid bildet	=	6C + 9H + 9N + 3O;
bei stärkerer Einwirkung der Säure gehen 1½ At. NH^3 davon	=	9H + 3N
worauf übrig bleiben .	=	6C + 6N + 3O,
die durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser .	=	6H + 3O
zwei Atome Cyanursäure bilden	=	6C + 6H + 6N + 6O.

Die bei dem Versuche erhaltene Cyanursäure hatte fast vollkommen das Gewicht, welches aus dieser Berechnung folgt, denn es wurden 2,45 davon erhalten, während es 2,57 hätten sein müssen.

Knapp hat ausserdem gezeigt, dass, wenn das Melam bis zur Sättigung in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und gekocht wird, am Ende durch die Einwirkung der Schwefelsäure sich ebenfalls Cyanursäure bildet, woraus also folgt, dass alles auf den Verwandtschaften der Säure als Säure

beruht und nicht auf einem besonderen, von der Salpetersäure ausgeübten oxydirenden Einfluss.

Auch über die Constitution des Ammelids hat Knapp werthvolle Versuche mitgetheilt. Er hat gezeigt, dass es ein Hydrat ist, und dass das eigentliche Ammelid aus $C^6N^9H^7O^2$ besteht, welches mit 1 Atom Wasser verbunden ist, welches sich zwar nicht durch Basen im Allgemeinen austreiben lässt, welches aber durch 1 Atom Silberoxyd substituirt werden kann. Wenn man zu einer lauwarmen, verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammelid eine ebenfalls lauwarme Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in kleinem Ueberschuss mischt, und mit Ammoniak, welches nicht weiter zugesetzt wird, als bis es einen Niederschlag bewirkt, fällt, so ist der käseartige Niederschlag Ammelid-Silberoxyd, das aus $C^6N^9H^7O^2 + \dot{A}g$ besteht.

Dieser Körper ist in Wasser völlig unlöslich, ganz weiss, schwärzt sich im Tageslichte, löst sich in Salpetersäure, wird aber daraus durch Ammoniak unverändert wieder gefällt. Wird das Ammelid-Silberoxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung verdunstet, so schiesst daraus ein Salz in farblosen Blättern oder dünnen Tafeln an, welches aus 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd und 1 Atom Ammelidhydrat besteht. Wasser zersetzt es und löst das erstere mit Zurücklassung des letzteren auf, wodurch also das Silberoxyd darin gegen das wiederhergestellte ursprüngliche Wasseratom vertauscht ist.

Bor. Leichte Bereitungsart desselben.

R. D. Thomson *) hat eine leichte Darstel-

*) L. and E. Phil. Mag. X, 419.

lungsart des Bors angegeben. Man schmilzt die Säure, bis alles Wasser daraus ausgetrieben ist, zerreibt sie schnell zu einem gröblichen Pulver, schmilzt die Rinde um Kalium, von der es umgeben wird, weg, zerschneidet es in kleine Stücke, mengt diese in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit den Körnern der Borsäure, und erhitzt die Masse anfangs gelinde und dann bis zum Glühen; dabei entsteht keine Explosion, das Kalium oxydirt sich ruhig zu borsaurem Kali, welches hierauf ohne Schwierigkeit mit Wasser ausgezogen werden kann, und das Bor rein zurücklässt. — Wenn das hier Angegebene so vorgeht, was wohl nicht zu bezweifeln ist, so ist es die, ohne Vergleich, beste Bereitungsmethode des Bors.

Metalle. Verbindung derselben mit Stickstoff.

Die unentschiedene Frage, ob die Veränderung, welche verschiedene Metalle erleiden, wenn sie in einem Strom von Ammoniakgas geglüht werden (Jahresbericht 1825, S. 122; 1830, S. 130; und 1831, S. 86), von einer Verbindung des Metalls mit Stickstoff herrühre, hat Pfaff *) ihrer Auflösung näher zu bringen gesucht. Er leitete trocknes Ammoniakgas über glühende Kupferdrähte in einem Porcellanrohr. Bekanntlich wird das Ammoniakgas dabei in 1 Th. Stickstoffgas und 3 Th. Wasserstoffgas zerlegt; woraus folgt, dass, wenn Stickstoff mit dem Kupfer verbunden zurückbleibt, das aufgesammelte Gasgemisch weniger als 25 Procent Stickstoff enthalten muss. Als Pfaff vermuthete, dass die atmosphärische Luft bereits ausgetrieben sei, sammelte er eine Portion

*) Poggend. Ann. XLII, 164.

des Gases, liess die Operation fortgehen, sammelte dann eine neue Portion, und endlich, kurz vor Beendigung der Operation, noch eine Portion. Diese Gasgemische wurden einzeln mit ihrem halben Volum Sauerstoffgas im Voltaischen Eudiometer verbrannt. Die erste Portion enthielt 66²/₃ Procent Wasserstoffgas, also weniger, als das Gemisch hätte enthalten müssen, woraus er schliesst, dass noch ein Rückstand von Luft aus dem Gasentwickelungs-Apparat eingemischt gewesen sei. Die zweite Portion enthielt 86 Procent Wasserstoffgas und die dritte Portion 86²/₃ Procent. Hier fehlten also 11 und 11⅓ Procent Stickgas, von denen Pfaff mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthet, dass sie mit dem Metall in Verbindung getreten seien, welches dabei im Ansehen und Zusammenhang die gewöhnliche Veränderung erlitten hatte. Nachdem wir gefunden haben, dass der Stickstoff sich mit Kalium, Schwefel, Phosphor, Kohle verbindet, ist nichts wahrscheinlicher, als dass er sich auch mit anderen einfachen Körpern verbinde; es kommt nun darauf an, Wege zu finden, um die Verbindung hervorzubringen. Zweifler können gegen Pfaff's Versuche einwenden, dass sich wahrscheinlich jedesmal ein wenig Salpetersäure mit dem Wasser gebildet habe. Dies ist wahrscheinlich, aber nicht für einen solchen Verbrauch von Stickstoff, wie hier geschehen ist. Es bleibt jedoch noch übrig, den Stickstoffgehalt in dem veränderten Metall mit Sicherheit aufzusuchen. Despretz's Versuche (Jahresb. 1835, S. 126) sind nicht entscheidend. Es verdient untersucht zu werden, ob das so behandelte Kupfer beim Auflösen in einer mit Salzsäure vermischten Kupfer-

chlorid-Lösung, von der es schnell aufgenommen wird, Stickgas entwickelt, oder ob in der Flüssigkeit, nachdem daraus das Chlorür durch Wasser und das übrige Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden sind, Chlorammonium enthalten ist. Der Versuch ist leicht und entscheidend.

Alkali und Erden bildende Metalle. Verbindungen derselben. Barythydrat.

Ueber die krystallisirten Hydrate von Baryterde und Strontianerde sind neue Versuche von Noad*) angestellt worden. Philips hatte die Erde darin mit 10 Atomen Wasser (Jahresb. 1837, S. 98) und Smith (Jahresb. 1838, S. 106) mit 9 Atomen Wasser verbunden gefunden. Noad hat nicht völlig 10, aber mehr als 9 Atome erhalten. Man kann also annehmen, dass die ältere Bestimmung von 10 Atomen die richtigere ist.

Schwefelmetalle in Chlor.

H. Rose**) hat das Verhalten verschiedener Schwefelmetalle in einem Strom von trocknem Chlorgas untersucht. Seine Absicht dabei war, v. Bonsdorff's Idee, die Haloïd-Doppelsalze als einfache Salze zu betrachten, in welchen das eine Salz eine Säure und das andere eine Basis sei, zu prüfen. Es ist klar, dass, wenn diese Ansicht einen soliden Grund hätte, die Verbindungen der stärkeren Radicale der Sauerstoffsäuren mit Chlor sich vorzugsweise mit den basischen Metallchloriden und Chlorüren verbinden müssten. v. Bonsdorff und seine Anhänger erklären, dass, wenn dieses nicht mit dem Schwefel stattfinde, es dem Umstande beigemessen werden könne, dass keine Chlorverbindung mit dem Schwefel existire, die

*) L. and E. Phil. Mag. XI, 301.
**) Poggend. Ann. XLII, 517.

einer seiner stärkeren Säuren entspreche. Aber es glückte H. Rose, eine solche zu entdecken, die gebildet wird, wenn man Schwefelzinn, Schwefeltitan u. s. w., die weiter unten angeführt werden sollen, mit Chlor behandelt, und erwartete, dass sie auch entstehen werde, wenn Schwefelbasen mit Chlor behandelt würden. Aber er fand, dass diese Verbindung dabei nicht gebildet wird, sondern dass Metallchlorüre oder Chloride und gewöhnlicher Chlorschwefel entstehen, ohne im Zustande der Verbindung sich zu befinden. Diese Versuche wurden mit den Schwefelbasen von Silber, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, u.s.w. angestellt, und er schloss daraus, dass diese Ansicht nicht anzunehmen sei. Ich will hinzufügen, dass sie, wenn auch die eine oder andere Verbindung dieser Art hervorgebracht werden kann, niemals mit einer wissenschaftlichen Ansicht von der Lehre von den Salzen in Harmonie zu bringen ist.

Als H. Rose Chlorgas bei gewöhnlicher Lufttemperatur über Musivgold, SnS^2, leitete, so wurde es absorbirt und ein braunes Liquidum gebildet, welches sich darauf in eine gelbe, krystallisirte Chlorverbindung verwandelte, die, auch in einem Strom von Chlorgas, überdestillirt werden konnte, ohne in eine höhere Chlorverbindung überzugehen, sondern während dem Erkalten wiederum krystallisirte. Die Verbindung fand er nach der Formel $Sn\bar{C}l^2 + 2S\bar{C}l^2$ zusammengesetzt; sie enthielt also genau 1 Atom Zinnchlorid und 2 Atome eines Superchlorürs vom Schwefel, welches der schwefligen Säure entspricht. Sie lässt sich in trockner Luft aufbewahren, in wasserhaltiger

Luft aber raucht sie, und wird durch deren Wasser zersetzt. Beim Uebergiessen mit Wasser verwandelt sie sich in eine Lösung von Zinnchlorid, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure, welche letztere nach einer Weile anfängt, sich in schweflige Säure und Schwefel zu zersetzen. Dass nicht schweflige Säure und Salzsäure gebildet werden, ist vermuthlich die Folge des katalytischen Einflusses eines der vorhandenen Körper. Das Schwefelsuperchlorür konnte ausser Verbindungs-Zustand nicht dargestellt werden. Es verdiente untersucht zu werden, ob nicht die Zinnverbindung bei der Destillation mit einem basischen Chlormetall, z. B. Chlorkalium, Zinnchlorid liefert und $KCl + 2SCl^2$ zurücklässt.

Mit Schwefeltitan, Schwefelantimon und Schwefelarsenik wurden auch analoge Verbindungen erhalten; aber es war nicht möglich, sie von unveränderlicher Zusammensetzung zu bekommen. Die Ursache davon liegt zum Theil darin, dass alle diese, gleich wie das Schwefelzinn, zuerst einen Chlorschwefel mit geringerem Chlorgehalt bilden, und erst nach Aufnahme von mehr Chlor daraus dunkle, flüssige Verbindungen entstehen, die sich aber nicht völlig sättigen lassen, wenigstens nicht anders als nach einer sehr langen Zeit, und ausserdem bemerkt man bei einigen dabei Spuren von dem abweichenden gewöhnlichen Chlorschwefel.

Die Titanverbindung ist fest, gelb, nicht krystallisirt, und kann überdestillirt werden. Gegen Luft und Wasser verhält sie sich, wie die vorhergehende.

Die Antimonverbindung bedarf gelinder Er-

wärmung, um gebildet zu werden. Anfänglich entsteht bei geringerem Chlorgehalt eine flüssige und braune Verbindung, die am Ende durch Sättigen mit Chlor beinahe weiss, aber nicht krystallinisch wird. In stärkerer Hitze schmilzt sie zuerst und zersetzt sich dann, unter Entwickelung von Chlorgas, in gewöhnlichen Chlorschwefel und Chlorantimon $= SbCl^3$. Aus diesem Grunde ist es schwierig, sie völlig mit Chlor gesättigt zu bekommen, in welchem Zustande sie aus 1 Atom Antimonsuperchlorid und 2 Atomen Schwefelsuperchlorür $= SbCl^5 + 2SCl$ besteht.

Schwefelarsenik, sowohl AsS^2 als auch AsS^3, absorbiren in der Kälte Chlorgas, und bilden damit braune flüssige Körper, die sich nicht in einem höheren Grade mit Chlor verbinden lassen, und welche aus $AsCl^5 + 3SCl$ und $AsCl^5 + 2SCl$ bestehen. Diese Verbindungen liefern mit Wasser ebenfalls Schwefelsäure, unterschweflige Säure und arsenige Säure, setzen aber dabei Schwefel ab. Alle diese 6 Chlorschwefelverbindungen absorbiren Ammoniakgas mit Heftigkeit.

Schwefelselen liefert nur Selensuperchlorür und gewöhnlichen Chlorschwefel.

Rose schliesst seine Abhandlung mit einigen Betrachtungen über den gewöhnlichen Chlorschwefel, der gewöhnlich als SCl und SCl betrachtet wird, die er aber für Auflösungen von Schwefel in SCl^2 hält. Aber welche ist hier die Scheidegrenze zwischen Auflösung und chemischer Verbindung? Ist es richtig das Auflösung zu nennen, was von bestimmten Verhältnissen begrenzt wird? Ich glaube das nicht, und halte daher die dafür gegebene Formel $= 2\dot{A}sCl + 3SCl^2 + 3S$ nicht

für annehmbar, sondern vielmehr als einen Beweis gegen die Idee.

Ammoniakbildung.

Sarzeau *) hat gefunden, dass bei der oberflächlichen Oxydirung des schwefelsauren Eisenoxyduls in feuchter Luft sich Ammoniak bildet, wovon sich das meiste mit dem Salze vereinigt. Bekanntlich findet dasselbe statt, wenn Eisenspäne in feuchter Luft oxydirt werden.

Neue Theorie für die Amide.

Löwig **) hat eine neue Theorie für die *Amide* versucht. Sie enthalten Cyan, was er damit beweist, dass Oxamid durch Kalium bei einer viel niedrigeren Temperatur im Kali und Cyankalium zersetzt wird, als seiner Vermuthung nach geschehen dürfte, wenn es nicht fertig gebildetes Cyan enthielte. Anstatt $NH^2 + \dot{C}$ gibt er die Formel $C^2N^2 + 2\dot{H}$. Das Benzamid besteht aus 1 Atom Bihydrat von Cyan und 1 Atom Benzid $= Cy\dot{H}^2 + C^{12}H^{10}$, u. s. w. Wenn man mit etwas Neuem auftreten will, was von dem verschieden ist, was man im Allgemeinen für das wahrscheinlichste gehalten hat, so ist es wirklich nicht immer so leicht, auf etwas zu kommen, was nur einmal wahrscheinlich ist.

Thonerde. Künstlicher Rubin.

Gaudin ***) hat gefunden, dass, wenn man Ammoniakalaun mit 4 bis 5 Tausendtheilen zweifach-chromsauren Kalis vermischt und in der Flamme einer Alkohollampe, die mit Sauerstoffgas geblasen wird, schmilzt, man eine rothe, durchscheinende, geschmolzene Masse bekommt, die die Härte, Farbe und krystallinischen Durchgänge

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 218.

**) Poggend. Ann. XL, 407.

***) Poggend. Ann. XLII, 172.

des Rubins besitzt, mit einem Wort, die künstlicher Rubin ist. Wenn nicht alles schmilzt, sondern nur kleine Theile, so sind diese oft in den Krystallformen der natürlichen Thonerde angeschossen.

Elektronegative Metalle. Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser.

Taylor *) hat das specif. Gewicht der frisch sublimirten, glasigen arsenigen Säure mit dem einer nach 4 Jahren vollkommen undurchsichtig und milchweiss gewordenen Säure verglichen. Das der glasigen war = 3,798, und das der weissen = 3,529. Darauf hat er auf Veranlassung der so sehr variirenden Angaben über den Grad ihrer Löslichkeit in Wasser eine Menge von Versuchen angestellt, wovon das Resultat ist, dass das Wasser (er gebrauchte das Wasser der Themse von 1,00093 spec. Gewicht) bei gewöhnlicher Lufttemperatur in 72 Stunden, während welcher Zeit es öfters mit 1 Theil fein geriebener Säure geschüttelt wurde, das eine Mal $1/419$, und das zweite Mal $1/372$ aufgelöst hatte. Kochendes Wasser löste das eine Mal $1/21$ das zweite Mal $1/32$, das dritte Mal $1/22$, und das vierte Mal $1/24$ auf. Diese Auflösungen enthielten, nachdem sie völlig erkaltet waren und dabei Krystalle von der aufgelösten Säure abgesetzt hatten, noch $1/40$. Aber er versuchte, dieselbe siedendheisse Auflösung in 2 Theile zu vertheilen und diese in wohl verschlossenen Flaschen 6 Monate lang bei Seite zu setzen, worauf die eine Lösung noch $1/35$ und die andere $1/40$ arseniger Säure enthielt. Von der glasigen Säure löste Wasser beim Kochen $1/21$, es enthielt aber nach dem Erkalten einmal $1/55$ und das zweite

*) L. and E. Phil. Mag. XI, 428.

Mal $1/_{71}$ zurück. Diese Versuche sind nicht ohne Interesse, aber sie weichen sehr von einander ab und noch mehr von den Angaben von Bucholz, welcher fand, dass bis zu $1/_{8}$ arseniger Säure in kochendem Wasser aufgelöst erhalten werden könne; aber Bucholz kochte seine Lösung ein, bis sich arsenige Säure daraus absetzte, und bestimmte, wie viel die klare Flüssigkeit dann noch aufgelöst enthielt. Dies ist ein richtiger Versuch. Wenn man Wasser mit 5 bis 6 Procent arseniger Säure mischt und kocht, so ist der Theil der Flüssigkeit, welcher in jedem Augenblick mit der arsenigen Säure in Berührung kommt, ein so äusserst geringer Bruch von der Quantität der Flüssigkeit, dass ein Versuch dieser Art niemals zu einem anderen Resultat wird führen können als zu zeigen, wie entfernt die Lösung vom Sättigungspunkte bleibt. Die arsenige Säure gehört ausserdem zu einer Klasse von Körpern, die die Eigenthümlichkeit besitzen, sich äusserst langsam in Wasser aufzulösen, so dass für die Vollendung der Lösung auch die lange Dauer der Einwirkung in Berechnung kommen muss. Die Ursache von der ungleichen Quantität von Arsenik, die nach dem Auskrystallisiren des Ueberschusses in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, auch bei ein und derselben, in verschiedene und verschlossene Gefässe gegossenen Lösung, ist nicht so leicht auszumitteln. Taylor hat nicht bemerkt, welchen Temperaturen seine beiden Gefässe ausgesetzt gewesen sind, ob diese absolut gleich waren, ob sich die Flüssigkeit darin in vollkommen gleicher Ruhe befand, u. s. w., was alles auf die vollkommenere Auskrystallisirung einer schwachen

Lösung bemerkenswerthen Einfluss haben kann. Um über die Löslichkeit der arsenigen Säure in kaltem und kochendem Wasser einen Versuch richtig anzustellen, muss das Gefäss, nach meiner Meinung, mit grobem Pulver von arseniger Säure gefüllt, darauf nicht so viel Wasser gegossen, dass sie davon bedeckt wird, und bei der Temperatur, bei welcher die Löslichkeit bestimmt werden soll, so gleichmässig wie möglich erhalten werden. Wenn dann zu bestimmten Zwischenzeiten ein oder zwei Grammen von der Lösung im Wasserbade eingetrocknet und das Gewicht der Lösung mit dem des trocknen Rückstandes verglichen wird, bis man selbst nach sehr verlängerter Zwischenzeit keinen grösseren Rückstand mehr erhält, so bekommt man sowohl über die Zeit wie über die Grenze der Löslichkeit für eine bestimmte Temperatur, die immer mit einem Thermometer in der Mitte des Gefässes und einem damit gleichgehenden in dem dasselbe zunächst umgebenden Medium, welches am besten ein Wasserbad sein muss, gemessen wird, Kenntniss. Stellt man gleichgeformte, mit gleich gesättigten Lösungen gleich hoch gefüllte Gefässe in ein und dasselbe Wasserbad, worin sie gegen ungleiche Luftströme geschützt werden, so dürften sich keine solche Ungleichheiten in der auskrystallisirenden Menge zeigen, wie bei Taylor's Versuch. — Die Versuche über die Auflösung der arsenigen Säure in fetten Oelen werden in der Pflanzenchemie angeführt werden.

Wolframsäure. Mayer *) gibt folgende Bereitungsart der Wolf-

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 319.

nmsäure an. Man schmilzt fein pulverisirten Wolfram (das Mineral) mit 2 Theilen kohlensaurem und 1 Theil salpetersaurem Kali. Man löst darauf die Salzmasse in Wasser, vermischt die von dem Eisenoxyde und Manganoxyde abgegossene Lösung mit 1/8 ihres Gewichts Alkohol von 0,82, wobei Eisenoxyd und Manganoxyd niederfallen, filtrirt, setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, und erhitzt das Gemisch so schnell wie möglich bis zum Kochen. Hierdurch wird der entstandene weisse Niederschlag gelb. Die Erhitzung muss so schnell wie möglich und also über freiem Feuer geschehen, weil sie im Sandbade zu langsam erfolgt und der Niederschlag körnig wird, Kali zurückhält und sich weiss erhält.

Antimonwasserstoff.

Lewis Thompson *) hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass Antimon mit Wasserstoff verbunden werden kann und damit ein eigenthümliches Gas bildet, welches mit dem Arsenikwasserstoffgas zwar viel Aehnlichkeit hat, sich aber doch durch mehrere Eigenschaften davon unterscheidet. Dieses Gas wird, mit Wasserstoffgas gemischt, bei allen Gelegenheiten erhalten, wenn man Zink in Schwefelsäure, die ein Antimonsalz aufgelöst enthält, auflöst. Am besten bekommt man es, wenn gleiche Theile Zink und Antimon zusammengeschmolzen werden, und dieses Antimon-Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird. Dabei wird eine brennbare, farbenlose Gasart erhalten, die, mit ihrem gleichen Volum Sauerstoff gemischt und mit einem elektrischen Funken angezündet, heftig explodirt und

*) L. and. E. Phil. Mag. X, 353.

Wasser und Antimonoxyd liefert. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch, dem des Arsenikwasserstoffgases ähnlich. Lässt man sie durch eine feine Oeffnung ausströmen und zündet sie dann an, so brennt sie mit grünlich blauer Flamme, und bildet einen dicken, weissen Rauch, der sich an darüber gehaltene kalte Körper oder in einem offenen Glasrohr, in dessen unterem Ende man die Flamme brennen lässt, absetzt. Dabei setzt sich oft auch metallisches Antimon in einem Ringe in der Nähe der Flamme ab. Hält man kaltes Porcellan in die Flamme, so setzt sich auf das Porcellan ein Ring von Metall und Oxyd rund herum, ganz so, wie dieses unter gleichen Umständen von Arsenik erhalten wird. Aber sie können unterschieden werden, wenn man 1 Tropfen Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd mischt und darauf giesst und die Stelle gelinde erhitzt. Hält man dann einen in starkes Ammoniak getauchten Glasstöpsel in die Nähe, so bildet sich von dem Arsenik sogleich gelbes, arsenigsaures Silberoxyd, welches darin niederfällt; von Antimon aber wird der Niederschlag rein weiss. Diese Untersuchungen scheinen zur Prüfung der von Marsh (Jahresb. 1838, S. 191) angegebenen Auffindung des Arseniks angestellt worden und dabei nur der Zweck gewesen zu sein, darzulegen, in welchem Grade diese Probe für zuverlässig zu halten ist.

In gleicher Absicht sind auch von Pfaff *) Untersuchungen angestellt worden, welcher seinerseits eine gleiche Entdeckung gemacht hat. Die Publication von Thompson's Entdeckung ist je-

*) Poggend. Ann. XL, 339.

doch nahe 6 Monate der von Pfaff vorangegangen. Er bereitete sein Gas aus weinsaurem Antimonoxydkali mit verdünnter Schwefelsäure, oder aus einer sauren Lösung von Antimonchlorid und Zink, und erhielt mit Thompson ungefähr gleiche Resultate. Pfaff fand, dass das Antimonwasserstoffgas keinen, dasselbe von gewöhnlichem durch Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgase auszeichnenden Geruch besitzt, und er konnte daran nichts knoblauchartiges entdecken. Diese Verschiedenheit kommt wahrscheinlich daher, dass Pfaff mit aller Sorgfalt von Arsenik befreite Antimonpraeparate anwandte, während die von Thompson gebrauchten aller Wahrscheinlichkeit nach gewöhnliche arsenikhaltige gewesen sind. Es brennt mit einer intensiv weissen, etwas gelblichen Flamme, und wird beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Metall und Wasserstoffgas zersetzt. Von Wasser wird es nicht eingesogen, aber davon, selbst von ausgekochtem, allmälig zersetzt, wenn es darüber einige Zeit verwahrt wird, wobei sich das Wasser anfangs bräunlich und dann schwarz färbt von darin abgesetztem Antimon. Ueber die Ursache dieser Zersetzung sind keine Versuche angeführt. Wenn das Wasser luftfrei gewesen ist, so kann es zur Trennung der Bestandtheile nicht beigetragen haben, sie müsste sonst dem Einfluss des Lichts oder andern, bis jetzt nicht ausgemittelten Umständen zugeschrieben werden. Dieses Gas zersetzt das salpetersaure Silberoxyd, und bewirkt darin einen schwarzen Niederschlag. Von Quecksilberchloridlösung wird es auf dieselbe Weise zersetzt, wie das Arsenikwasserstoffgas. Auf eine Lösung

von schwefelsaurem Kupferoxyd ist es ohne Wirkung. Chlorgas bewirkt, wenn es über Wasser in das Gas geleitet wird, keine sichtbare Veränderung. Nachdem das Gemisch einige Zeit gegen Licht geschützt gestanden hat, erscheint die Flüssigkeit nur etwas gelblich. Es bleibt noch übrig, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher man dieses Gas rein und frei von Wasserstoffgas bekommt, wozu sich vielleicht Antimonkalium am besten eignet, eben so sind noch specifisches Gewicht, Zusammensetzung, die Condensation des Wasserstoffgases darin, Verhalten über Quecksilber unter dem Einfluss von Sonnenlicht, und andere wichtige Umstände zu erforschen, bevor dieser Körper als einigermaassen richtig bekannt betrachtet werden kann.

Simon *) gibt an, dass, bei der Vergleichung von Antimonwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas, sich das Antimon, aus dem Gase bei einer niedrigeren Temperatur absetze, als das Arsenik, und dass, wenn die Mengen sehr klein seien, der Anflug von Antimon grau und der von Arsenik braun wäre. Keins von beiden wird weder aufgelöst noch zersetzt von Wasser, kaustischer Lauge und Salpetersäure. Durch Chlorwasser werden beide zersetzt, das Antimon wird als Oxyd gefällt und das Arsenik bleibt als arsenige Säure aufgelöst. Dasselbe geschieht durch eine Lösung von Brom in Wasser, aber weniger vollständig von einer Jodlösung in Alkohol. Durch Schwefelwasserstoff wird keins von beiden verändert. Durch Antimonwasserstoff fällt aus einer Subli-

*) Poggend. Ann. XLII, 561.

natauflösung Antimon, Antimonoxyd, und Quecksilberchlorür; durch Arsenikwasserstoffgas fällt daraus ein gelblicher Niederschlag, der bald schwarz wird, und dann metallisches Quecksilber ist, während das Arsenik als arsenige Säure in der Lösung zurückbleibt. Beide Metalle werden aus dem Gase vollkommen aufgenommen, wenn die Gasentwickelung nicht zu rasch ist. Die Salze von Bleioxyd, Zinkoxyd und Eisenoxydul sind ohne Wirkung darauf. Aus Kupferoxydsalzen bekommt man mit beiden einen geringen schwarzen Niederschlag von Antimonkupfer oder von Arsenikkupfer. Platinchlorid zersetzt sie vollkommen, der Niederschlag ist Platin, verbunden mit dem Metall des Gases. Antimonwasserstoff wirkt nicht auf eine Lösung der arsenigen Säure, und umgekehrt Arsenikwasserstoff nicht auf eine Lösung von weinsaurem Antimonoxyd. — Sowohl Schwefelarsenik wie Schwefelantimon veranlassen, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure und Zink vermischt werden, die Bildung dieser Gase.

In jeder Beziehung zeigt dies, dass die Probe von Marsh nicht als specifisch für Arsenik betrachtet werden kann. Wenn beide Metalle gemischt vorkommen, so hat man jedoch immer den Ausweg, die Metalle aus dem Gase von glühendem Kupfer aufnehmen zu lassen, und vor dem Löthrohr das Antimon an dem Oxydbeschlag um die Probe, und das Arsenik an dem Knoblauchsgeruch zu entdecken.

Elektropositive Metalle Iridium. Abscheidung desselben aus dem Platinerz.

Das Iridium wird in der Porcellan-Fabrik zu Berlin als schwarze Farbe auf Porcellan angewendet. Der Vorsteher dieser Fabrik Frick *) hat

*) Poggend. Ann. XL, 209.

eine ausführliche Beschreibung der Art mitgetheilt, wie das Iridium aus den Rückständen, die in der Münze zu Petersburg bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser erhalten werden und im Handel zu haben sind, ausgezogen wird. Folgendes ist das Princip der Bereitung, in Betreff deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung hinweisen muss. Das Iridium-Pulver, welches neben ein wenig Osmium-Iridium alle die Mineralien enthält, welche das Platinerz zufällig in kleinen Antheilen begleiten, nemlich: Zirkone, Chromeisen, Sand, u. drgl., wird mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpeter vermischt und im Porcellantiegel geschmolzen, bis sich kein Sauerstoffgas mehr entwickelt. Die erkaltete Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung nebst dem Unaufgelösten in ein hohes Glas zum Klären gegossen, das Klare abgegossen, das Abgesetzte mit Wasser gewaschen, gelinde getrocknet und kochend mit Königswasser behandelt. Das Ungelöste, welches grösstentheils unveränderte Masse ist, wird aufs Neue mit Salpeter behandelt.

Die Lösung der geschmolzenen Masse im Wasser wird durch Verdunsten concentrirt, mit Salpetersäure vermischt, so dass sie schwach sauer wird; ein grösserer Ueberschuss der Säure könnte leicht eine Portion von dem Gefällten auflösen. Das dabei Gefällte wird auf einem Filtrum gewaschen. Die saure Lösung gibt bei der Destillation Osmiumsäure, die in Kalkmilch aufgefangen wird, und hinterlässt in der Retorte eine so chromhaltige Flüssigkeit, dass diese für den Bedarf der Fabrik zu Gute gemacht wird. Das gefällte Oxyd wird in einem Gemisch von Salzsäure und Salpe-

tersäure aufgelöst; das dabei ungelöst bleibende wird mit anderen Rückständen zusammen mit Salpeter behandelt. Die Lösung, mit Kalihydrat so übersättigt, dass sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, lässt beim Kochen Chromoxyd fallen, welches gesammelt wird.

Das Iridium ist in den Lösungen in Königswasser, welche von dem Rückstande nach dem Auskochen der gewöhnlichen Salzmasse mit Wasser erhalten wurden, enthalten. Diese Lösungen werden vermischt, verdünnt (Frick erwähnt nicht der Verdunstung derselben bis zum Verjagen der überschüssigen Salpetersäure, was doch sehr nützlich wäre), mit Salzsäure vermischt und das Iridium daraus durch Zink in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt, worauf 2 bis 3 Wochen hingehen. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb, sie wird verdunstet, die Masse gelinde aber lange geglüht, dann zuerst mit Wasser und hierauf mit Salzsäure ausgelaugt, und das ungelöst bleibende bei neuem Glühen mit Salpeter mit angewandt.

Nach dieser Methode liefert 1 Pfund des nach der Auflösung von Platinerz bleibenden Rückstandes nicht mehr als 3½ Loth Iridium. Frick glaubt, dass der grössere Theil des Uebrigen Osmium sei, welches beim Glühen mit Salpeter als flüchtiges Oxyd verdampfe. Dies ist jedoch nicht mit meiner Erfahrung übereinstimmend. Bei meiner Arbeit über Iridium und Osmium zeigte sich, dass dieser Rückstand, welchen ich anfänglich aus dem Grunde anzuwenden vorzog, weil man ihn ohne Schwierigkeit pulverförmig hat, im Vergleich mit den harten Körnern von Osmium-Iridium, so wenig Osmium lieferte, dass ich mir

lieber die sehr grosse Mühe gab, diese Körner zu Pulver zu zerstossen, und daraus unendlich mehr Osmium erhielt, als aus dem Platinrückstand, obgleich diese Körner daneben beinahe ihr halbes Gewicht Iridium enthalten. — Die Frage, was das Fehlende in dem Platinrückstande ist, bleibt noch zu entscheiden übrig, im Fall die Methode seiner Abscheidung nicht grossen Verlust an Metall veranlasst hat.

Eine, allem Anscheine nach, weit vortheilhaftere und leichter ausführbare Methode für die Gewinnung von Iridium ist von Fellenberg*) angegeben worden. Man reibt den, nach der Auflösung des Platinerzes bleibenden Rückstand zum feinen Pulver, was von dem weniger feinen abgesiebt wird. Das letztere reibt man aufs Neue, so lange als noch Pulver davon erhalten wird. Dieses Pulver wird innig mit 6 Theilen kohlensaurem Kali oder Natron und 3 Theilen Schwefel vermischt, und in einem bedeckten Tiegel anfangs gelinde und hierauf stark bis zum völligen Glühen erhitzt, so lange sich Zeichen von fortgehendem Schwefel zeigen. Hierbei verbindet sich das Osmium und Iridium mit Schwefel; nach beendigter Operation wird das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst und die wohl ausgewaschenen Schwefelmetalle getrocknet. Die trockne Masse wird in ein Porcellanrohr gelegt und dadurch ein Strom von trocknem Chlorgas geleitet. Sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, wird die Kugel oder das Rohr gelinde erhitzt, wobei Chlorschwefel und Schwefel weggehen, die, wenn man

*) Poggend. Ann. XLI, 210.

nicht will, nicht condensirt zu werden brauchen. Sobald diese aufhören zu erscheinen, wird die Temperatur gelinde bis zum Glühen erhöhet, und die Operation beendet, wenn das Chlorgas eine Weile unabsorbirt durchgegangen ist. Dann wird das Feuer weggenommen und der Chlorstrom fortgehen gelassen, bis der Apparat kalt geworden ist. Es bleibt nun Iridiumchlorid zurück, welches sich mit orangegelber Farbe sogleich in Wasser löst mit Zurücklassung solcher Theile des angewandten Materials, auf welche die Operation nicht eingewirkt hatte. Dieses Chlorid enthält jedoch Osmium. Will man dieses entfernen, so leitet man, nachdem der Chlorschwefel sich zu zeigen aufgehört hat, das Chlorgas, anstatt über Chlorcalcium, durch Wasser, bevor es zu dem Metalle geht; dann werden Osmiumsäure und Salzsäure auf Kosten des Wassergases gebildet, die fortgehen und aufgefangen werden können. Die Operation muss aber so lange fortgesetzt werden, als sich noch Osmiumsäure verflüchtigt. Das Iridium kann hierauf aus dem Chlorid entweder durch Zink geschieden werden, oder, was viel zuverlässiger ist, durch kohlensaures Alkali, womit man das Chlorid im Ueberschuss vermischt, zur Trockne verdunstet und gelinde glüht, wobei das Iridium in Gestalt von Sesquioxydul zurückbleibt *).

---

*) Hr. Fellenberg hat seitdem gefunden, dass das erhaltene Schwefeliridium alkalihaltig war, dass es nur in Folge dieses Alkaligehalts durch die Behandlung mit Chlor eine in Wasser lösliche Verbindung gab, dass also seine Methode von der im Jahresb. XV, p. 145 angegebenen, nämlich Glühen des mit Kochsalz gemengten Platinrückstandes

Bunsen *) hat angegeben, dass das Iridium in Quantitäten von 1 Gramm schmelzbar sei in der Flamme eines der Apparate, wie sie zum Erhitzen von Kalkcylindern zum Behuf microscopischer Vorstellungen angewandt zu werden pflegen. Es wird hierzu auf Kohle gelegt. Das specif. Gewicht des geschmolzenen Metalls ist 15,93. Diese Art, das Iridium zu schmelzen ist ungefähr dieselbe, wie die, um Platin oder Eisen auf Kohle zu schmelzen. Das Metall verbindet sich mit Kohle und Kiesel und die neue Verbindung ist weit leichter schmelzbar, als das reine Metall. Meine Versuche haben gezeigt, dass das Iridium in das Ende eines Thonpfeifenstiels eingeschmolzen werden kann, ohne dass sich spitze Kanten auf dem Metall abgerundet zeigen, und das natürliche Iridium hat ein grösseres specifisches Gewicht, als Platin. Bei Bunsens Versuchen ist also offenbar Kohlen- und Kiesel-Iridium hervorgebracht und geschmolzen worden. Eine solche Platinverbindung haben wir längst als weit leichter schmelzbar, als reines Platin, gekannt.

Vergoldung auf nassem Wege.

In England hat man angefangen, zum Vergolden, anstatt Quecksilberamalgam auf trocknem Wege, eine Auflösung von Goldoxyd in Kali anzuwenden, und hat gefunden, dass diese eben so gut und sicher vergoldet, weniger kostet und nicht der Gesundheit der Arbeiter, die sonst allzu oft durch die Quecksilberdämpfe zerrüttet wird, nach-

---

in feuchtem Chlorgas keine Vortheile gewährt, welche letztere denn wohl auch dem von Frick angegebenen Verfahren bei weitem vorzuziehen sein möchte. W.

*) Poggend. Ann. XLI, 207.

theilig ist. — Diese Angabe ist von Schubart *) in dem Gewerbinstitut zu Berlin geprüft und bestätigt worden. Man löst Gold in Königswasser, verdunstet die Lösung im Wasserbade bis zum Verflüchtigen der überschüssigen Säure, löst das Goldchlorid in seiner 130fachen Menge Wassers auf und setzt 7 Mal so viel zweifach-kohlensaures Kali hinzu, als das Goldchlorid an Gewicht betrug. Silber, Kupfer, Messing, Argentan und *Eisen* werden in einem kochenden Bade davon vergoldet. Beim Silber ist die Berührung mit einem polirten Eisendraht, der es elektronegativ macht, erforderlich, so dass sich das Gold metallisch darauf niederschlägt, und Eisen bedarf der Bekleidung mit einem dünnen Kupferhäutchen, indem man es in eine verdünnte, mit ein wenig Kochsalz vermischte Auflösung von Kupfervitriol taucht, bevor es eingelegt wird. Das Goldhäutchen wird hinreichend dick, um die Färbung mit einem Gemisch von Kochsalz, Salpeter und Alaun zu gestatten, welches jedoch für das Poliren u.s.w. dünner aufgelegt werden muss. Wenn die Goldlösung zu erschöpft ist, um eine gute Vergoldung zu bewirken, so vermischt man sie mit Alkohol und kocht, wodurch das Gold metallisch und vollständig niederfällt, was man dann nach dem Auswaschen wieder in Goldchlorid verwandelt. Man kann darin das Alkali auch mit Salzsäure sättigen, und hierauf das Gold mit schwefelsaurem Eisenoxydul ausfällen.

Palladium in Gold.

Johnson **) hat die Art beschrieben, wie

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 339.
**) Journ. für pract. Chemie, XI, p. 313.

Gold und Palladium im Grossen aus dem palladiumhaltigen Gold, welches nesterweise in den Eisenerzlagern auf der Grube *Gorgo Soco* in Brasilien vorkommt, geschieden wird. Das palladiumhaltige Gold kommt hier in solcher Menge vor, dass das Palladium sich nun zu einem nicht so besonders hohen Preise im Handel findet, während es früher für eine grosse Seltenheit gehalten wurde. Man schmilzt das Gold mit der 2½fachen Menge Silber unter Zusatz von Salpeter und Borax als Fluss. Dann wird das Metall granulirt und mit Salpetersäure nach den gewöhnlichen Vorschriften der Quartscheidung behandelt, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Aus der Lösung, welche Silber, Palladium, Kupfer, Blei und bisweilen ein wenig Platin enthält, wird das Silber mit Kochsalz ausgefällt und aus dem Niederschlage durch Reduction auf nassem Wege erhalten. Die ausgefällte Lösung hält die anderen Metalle gelöst zurück. Man fällt sie mit Zink aus und löst den gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure. Zu der erhaltenen gesättigten Lösung setzt man ätzendes Ammoniak, welches das Palladiumoxydul anfangs fällt und hierauf wieder auflöst, mit Zurücklassung von Bleioxyd und Platinoxyd, wenn diese in der Lösung enthalten sind. Wird der Ueberschuss von Ammoniak vorsichtig mit Salzsäure gesättigt, so fällt Palladiumchlorür-Ammoniak, $PdCl + NH^3$, in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, während Kupfer mit sehr wenigem Palladium in der Flüssigkeit zurückbleibt. Das gelbe Pulver wird gewaschen, worauf es durch Glühen die Hälfte seines Gewichts an metallischem Palladium liefert, während Salmiak, Salzsäure

und Stickgas weggehen. Die Ausfällung dieser Verbindung zur Abscheidung des Palladiums ist neu, bequem und weniger kostbar, als die vorher angewandte Methode mit Quecksilbercyanid.

Lampadius, welcher diese Methode mittheilt, fügt hinzu, dass diese neue Abscheidungsart des Palladiums zeige, dass, wenn man Platin oder Iridium frei von Palladium haben wolle, dieses vorher aus der gemeinschaftlichen Lösung mit Quecksilbercyanid ausgefällt werden müsse, bevor Salmiak zugesetzt werde *). Diese Anmerkung ist nicht richtig. Wird Salmiak zu einer Auflösung von Platin, Iridium und Palladium gemischt, so wird $Pd\,Cl + NH^4\,Cl$ gebildet, d. h. ein Salz, worin der Ammoniakgehalt des ersteren Salzes in Chlorammonium verwandelt ist. Dieses Salz ist sehr leichtlöslich in Wasser, und enthält nur 37,45 Procent Palladium. Es bleibt in der Lösung zurück, wenn die entsprechenden Salze von Platin- und Iridium-Chlorid durch Chlorammonium ausgefällt werden.

Silber. Bestimmte Verbindung seines Oxyds mit Bleioxyd.

Wöhler **) hat gefunden, dass, wenn eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Bleioxyd, die letztere im Ueberschuss, in Kalihydrat getropft wird, so dass die Oxyde ausgefällt werden, und man diese hierauf mit mehr Kalihydrat behandelt, sich Bleioxyd auflöst, aber eine darin völlig unauflösliche Verbindung zurückbleibt, die gelb gefärbt ist, sich am Lichte schwärzt, beim Glühen, unter Zurücklassung eines Gemisches von Bleioxyd und metallischem Silber, Sauer-

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 315.
**) Journ. für pract. Chemie, XI, 448.

stoffgas ausgibt, und aus 34,23 Silberoxyd und 65,77 Bleioxyd $= \dot{A}g + 2\dot{P}b$ besteht.

Quecksilber. Löslichkeit desselben im Wasser.

Bekanntlich gab man nach älteren medicinischen Vorschriften als ein unschuldiges aber wirksames Mittel gegen Würmer ein mit Quecksilber gekochtes Wasser. Es wurde später aus dem Grunde verworfen, weil man es für ungereimt hielt, dass sich Quecksilber in dem Wasser aufgelöst befinden könne. Wiggers *) hat das Verhalten untersucht und gefunden, dass das Wasser wirklich ein wenig von dem Metall aufnimmt. 8 Unzen des mit Quecksilber gekochten und klar davon wieder abgegossenen Wassers wurden mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und im Wasserbade bis auf einige wenige Tropfen Rückstand verdunstet. In diesen war die Gegenwart von salpetersaurem Quecksilber unverkennbar. Die Menge ist so geringe, dass Wiggers die Vermuthung aufstellt, dass das Wasser, nachdem daraus durch Kochen der Luftgehalt ausgetrieben worden, Quecksilbergas absorbirt enthalte.

Quecksilberoxyd, löslich in Wasser.

Marchand **) hat die von Donovan und Guibourt angegebene Löslichkeit von Quecksilberoxyd im Wasser, welche von Ure wieder geläugnet wurde, bestätigt. Reines, von aller Säure freies Quecksilberoxyd gab eine Lösung, die durch Schwefelwasserstoff braun wurde und den Veilchensaft grün färbte. Das Oxyd löst sich in viel grösserer Menge auf als das Metall in der vorhergehenden Lösung.

*) Poggend. Ann. XLI, 440.

**) Poggend. Ann. XLII, 459.

Amalgame von Nickel, Kobalt, Mangan und Iridium.

Böttger*) hat von einigen Metallen die früher noch nicht bekannt gewesenen Amalgame hervorgebracht, nemlich von Nickel, Kobalt, Mangan und Iridium. Man erhält sie, wenn Natriumamalgam mit höchst concentrirten Lösungen ihrer Chlorüre in Wasser übergossen wird, und von Iridium mit dem Natriumdoppelsalz. Das Natrium oxydirt sich grossentheils auf Kosten des Wassers und bildet Oxyd; aber ein Theil davon verbindet sich mit dem Chlor, und das Metall wird von dem Quecksilber aufgenommen, welches ein bei weitem nicht gesättigtes Amalgam liefert, das aber durch Abdestillirung von Quecksilber so concentrirt erhalten werden kann, dass es nicht mehr fliesst, oder zähe und teigig wird. Das Mangan gibt, sonderbar genug, von den 3 ersten Metallen das meiste Metall an das Quecksilber ab, und das Nickel am wenigsten. Das Manganamalgam zersetzt das Wasser nach ungleicher Sättigung ungleich heftig. Das weniger gesättigte zeigt hier und da langsam entstehende Blasen von Wasserstoffgas, die durch Zusatz von ein wenig freier Säure etwas häufiger werden; berührt man dann aber das Amalgam mit einem elektronegativeren Metall, z. B. Platin, so wird die Gasentwickelung ganz tumultuarisch. Dies ist einer von den auffallenden Beweisen für die Contacts-Elektricität, als *primum movens* in dem Spiel der Verwandtschaft. Das Iridiumamalgam wird sogleich dick erhalten und das Iridium verliert beim Glühen seinen Quecksilbergehalt nicht völlig. Kochende Salpetersäure zieht den Rückstand aus.

*) Journal für pract. Chemie, XII, 350.

Vermeintliches Bleioxydhydrat.

Payen *) hat angegeben, dass, wenn man zu einer verdünnten Lösung von essigsaurem Bleioxyd kaustisches Ammoniak in grossem Ueberschuss mischt und die Flasche verschliesst, nach einigen Tagen daraus farbenlose, klare Octaëder krystallisiren, die das Licht stark brechen. Payen fand, dass sie Bleioxyd ohne Spur von Essigsäure waren; aber als er sie erhitzte, gaben sie eine Spur von Feuchtigkeit aus, deren Gewicht er einer Verbindung von 3 Atomen Bleioxyd mit 1 Atom Wasser entsprechend fand. Die Krystallform, welche dem wasserfreien Bleioxyd angehört, sei es auf trocknem oder nassem Wege erhalten, stellt jedoch offenbar allen chemischen Wassergehalt in Abrede, der also nur hygroscopisch gewesen ist.

Wismuth. Zustand von Inactivität darin.

Die Eigenschaft des Eisens, durch Berührung mit elektronegativen Metallen gewissermaassen in deren elektronegativen Zustand überzugehen, wie wir im letzten Jahresberichte S. 116 gesehen haben, scheint diesem Metall nicht ausschliesslich anzugehören, sondern sie findet auch bei einigen anderen Metallen, wiewohl immer in viel geringerem Grade, statt. Versuche von Andrews **) zeigen, dass sie auch das Wismuth besitzt. Wird Wismuth in Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht gelegt, so löst es sich darin mit Heftigkeit auf. Aber dies hört sogleich auf, wenn man das Wismuth in der Säure mit Platin berührt. Bisweilen fängt es wieder an, aufgelöst zu werden, wie vorher; gewöhnlich aber bleibt es in dem veränderten Zustande; so bald die Berüh-

*) L'Institut. № 222, p. 393.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 554.

rung mit dem Platin aufhört, bedeckt sich das Wismuth mit einer schwarzen Haut, die bald verschwindet, und darauf liegt es blank, und die Säure wirkt unbedeutend oder sehr wenig darauf.

Bei Kupfer und Zinn zeigt sich das Verhalten auch, dass sie nemlich bei der Berührung mit Platin in Salpetersäure bedeutend weniger als vorher aufgelöst werden, aber nicht bei Arsenik, wenn nicht die Salpetersäure mit salpetersaurem *Silber*oxyd vermischt ist. Dann hört die Auflösung durch Berührung mit Platin auf.

Schönbein *) hat Andrews's Versuche mit Wismuth wiederhohlt und richtig gefunden. Schönbein fügt hinzu, dass für jedes Mal, wo das inactiv gewordene Wismuth mit Platin berührt wird, nach dessen Wegnahme die vorübergehende schwarze Oxydhaut gebildet werde. Schönbein versuchte vergebens, das Wismuth nach den übrigen für das Eisen wirksamen Methoden (Jahresbericht 1838) inactiv zu machen. Es glückte ihm nur, wenn er das Wismuth in salpetrige Säure und unmittelbar darauf in Salpetersäure tauchte.

Kobalt und Nickel können nicht inactiv gemacht werden.

Er gibt ferner an, dass Kobalt und Nickel bei den Versuchen, die er damit anzustellen Gelegenheit gehabt habe, nicht inactiv gemacht werden konnten.

Reines Nickeloxyd.

Anthon **) hat eine Methode zur Reindarstellung des Nickeloxyds angegeben, die im Folgenden besteht: das Nickelerz wird in Salpetersäure aufgelöst und diese Lösung gegen das Ende durch

*) L. and E. Phil. Mag. XI, 544.

**) Buchners Repert. Z. R. IX, 44.

Wärme unterstützt. Aus der mit der 5fachen Menge Wassers verdünnten Lösung wird das Kupfer und Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die Lösung filtrirt, eine Weile bis zur Verwandlung des Eisensalzes in Eisenoxydsalz gekocht, mit kohlensaurem Kali bis nahe zur Sättigung oder selbst bis zur anfangenden Fällung des Eisenoxyds vermischt, wieder eine Weile gekocht, wobei das Eisenoxyd niederfällt, dann ein wenig mehr Kali zugesetzt, so dass eine kleine Portion Nickeloxyd gefällt wird, noch eine Weile gekocht, wobei, im Fall etwas Eisenoxyd in der Lösung zurückgeblieben ist, dieses von dem gefällten Nickeloxyd ausgeschieden wird. Die Lösung ist nun von Kupfer, Arsenik und Eisen befreit. Nun bleibt noch übrig, die Oxyde von Kobalt und Nickel zu scheiden, worin eigentlich das Eigenthümliche von Anthon's Methode besteht. Dies geschieht auf die Weise, dass man die filtrirte Lösung mit einer Lauge von kaustischem Kali vermischt, bis das Nickeloxyd fast, aber nicht ganz vollständig ausgefällt ist, und man die noch schwach grüne Lösung dann mit dem Niederschlag kocht, wobei das gefällte Kobaltoxyd das Nickeloxyd ausfällt und aufgelöst wird.

Diese Reinigungsmethode kann schwerlich völlig zuverlässig sein, wenn sie auch vielleicht einigermaassen als technische Methode brauchbar ist. Denn erstlich beruht es gänzlich auf der Grösse des Kobaltgehalts, wie viel Nickeloxyd in der Lösung zurückgelassen werden soll, wobei nichts anders als der Zufall bestimmt, ob man es getroffen habe, dass hinreichend zurückgeblieben ist; sodann hat das Oxyd des Kobalts die

Eigenschaft, sich während dem Kochen auf Kosten der Luft zu grünem Kobaltoxyd zu oxydiren, worauf es dem Nickeloxyd gleicht, auch in mehreren chemischen Verhältnissen, und das Nickeloxyd nicht mehr ausfällt. Ich habe bei meiner Analyse des Bohumilitzer Meteoreisens *) die Chemiker auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht.

Eisen. Passiver Zustand desselben.

Schönbein **) hat seine vorhin erwähnten Versuche über den passiven Zustand des Eisens fortgesetzt und eine Menge recht interessanter Variationen im Verhalten und der Art, ihn zu entdecken, hinzugefügt. Ich halte es für überflüssig, hier darüber zu berichten. Sie beruhen alle auf einem und demselben Princip und werden wahrscheinlich, wenn sie genauer verfolgt werden, Veranlassung zu eben so zahlreichen kleinen Variationen geben, wie ehedem auf Veranlassung des Einflusses der Contacts-Elektricität auf die Nerven des Frosches beschrieben wurden. — Ich muss daher in Betreff derselben hier auf die Abhandlungen darüber hinweisen, und will nur das Factum anführen, dass von allen Stoffen, die das Eisen passiv machen, keiner das Bleisuperoxyd zu übertreffen scheint, besonders wenn das Eisen in seinem passiven Zustande, als positiver Leitungsdraht von einer elektrischen Säule, in einer Lösung eines Bleisalzes sich mit einer Schicht von diesem Oxyd überkleidet hat. Andere Arten, das Oxyd auf dem Eisen zu befestigen, geben zwar dasselbe Resultat, aber weder so stark, noch so anhaltend. Unter der elektrochemischen Wirk-

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1832, p. 106.
**) Poggend. Ann. XL, 193. XLI, 41 und 45.

samkeit eines solchen, durch Belegung mit Bleisuperoxyd negativen Eisendrahts wird der Ueberzug jedoch bald zerstört, dadurch nemlich, dass das Superoxyd entweder von dem Eisen, oder von dem Wasserstoff, oder selbst von dem elektrischen Strom, welcher den Sauerstoff an den entgegengesetzten Pol zu führen strebt, reducirt wird.

Noad*) hat einige, mit denen von Schönbein im Uebrigen übereinstimmende Versuche beschrieben, woraus er den Schluss zieht, dass der passive Zustand des Eisens auf seiner Eigenschaft beruhe, während dieses Zustandes für den elektrischen Strom nicht leitend zu sein. Schönbein hat jedoch gezeigt, dass das Eisen in diesem Zustande die elektrische Säule entladet und in Wasser Sauerstoffgas entwickelt. Noad hat offenbar die Eigenschaft, während des passiven oder elektronegativen Zustandes keinen elektrischen Strom zu erregen, für die nicht leitende Eigenschaft genommen. Allerdings ist der passive Zustand ein noch zu lösendes Räthsel, aber er wird ein solches immer für die bleiben, welche die Wirkung der Contacts-Elektricität läugnen.

Verbesserung von schlechten Eisen beim Puddlings-Frischen.

Für Verbesserungen in der Gewinnung von gutem Eisen durch das Puddlings-Frischen hat Schafhäutel in England ein Patent auf eine Methode genommen **), die folgendes theoretisches Princip hat: Schwefel, Phosphor und Arsenik bilden mit Chlor flüchtige Verbindungen, die, wenn das Eisen einer Einwirkung von Chlor ausgesetzt wird, davon abzutreiben sein müssen.

*) L. and E. Phil. Mag. X, 276.

**) Journ. für pract. Chemie, XII, 1.

Werden Kochsalz, Thon und Braunstein vermischt, so entstehen beim Glühen des Gemenges Natron-Aluminat, Manganoxydoxydul und Chlor. Daher schreibt er vor, $1\frac{3}{4}$ Pfund Braunstein, $3\frac{3}{4}$ Pfund Kochsalz und 22 bis 23 Loth Töpferthon sehr genau zu mischen und dieses Gemenge, während dem Frischen von 1 Schiffpfund Roheisen in kleinen Portionen von $\frac{1}{2}$ Pfund einzumischen und genau mit dem Eisen durchzuarbeiten. Die hierdurch veranlassten, in England angestellten Versuche sollen eine gute Wirkung gezeigt haben. Andere haben es ohne Wirkung gefunden. Das letztere ist am wahrscheinlichsten, denn in der Theorie für die Operation scheint der kleine Umstand vergessen zu sein, dass das Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Chlor hat, als irgend einer der Körper, die man damit vereinigen will. Engelhardt hat vorgeschlagen, während dem Puddlings-Frischen Wasser aufzusprützen, um bei dessen Zersetzung durch das Eisen, Arsenik und Schwefel mit Wasserstoff zu verbinden. Das Wasserstoffgas kann wirklich den Schwefel, der in dem Theil des Metalls, welcher von dem Wasser oxydirt wird, enthalten ist, wegführen, aber nicht aus mehr, weil das metallische Eisen den Schwefel von Wasserstoffgas trennt, und das Arsenikwasserstoffgas nicht bei höheren Temperaturen gebildet, sondern das gebildete zersetzt wird. Diese Verbesserungsmethoden versprechen also sehr wenig.

Reduction des Eisens, und Verbindung desselben mit Kohle durch Cämentation.

Im vorigen Jahresberichte, S. 132, führte ich das Resultat von einigen Versuchen an, die von Leplay und Laurent angestellt werden *sollten*. Diese Versuche sind nun auch wirklich angestellt

worden [1]). Gewöhnlich werden die Eisenerze in Kohlentiegeln reducirt. Das Eisenerz wird nämlich in einen mit Kohlenpulver ausgefutterten Tiegel gelegt, wobei es nicht allein durch und durch zu Metall reducirt wird, sondern sich auch mit Kohle zu Roheisen verbindet. Dies nun wird Reduction durch Cämentation genannt, weil das Eisen reducirt wird, ohne dass mehr als ein geringer Theil vom Erz mit der Kohle in Berührung ist. Von diesem zuletzt erwähnten Theil der Operation, nemlich der Reduction, haben Versuche eine genügende Erklärung gegeben, und zwar durch folgende recht interessante Versuche. Ein, an dem einen Ende verschlossenes Porcellanrohr wurde horizontal in einen Ofen gelegt. Durch das offene Ende wurde eine längliche Kapsel von Platin eingebracht, auf welcher ein Stück Kohle lag, darauf eine eben solche Kapsel, auf welcher ein natürlicher Krystall von Eisenoxyd lag. Die Oeffnung des Rohrs wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Rohr ging, welches zum Auffangen des Gases zu einem Quecksilberapparat ging. Dann wurde das Rohr bis zum starken Glühen erhitzt und das Gas in dem Apparate aufgesammelt. Anfänglich war das Gas ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas, am Ende fast nur Kohlenoxydgas. Als sich kein Gas mehr entwickelte, wurde der Versuch beendet. Nach dem Erkalten fand sich der Krystall in metallisches Eisen verwandelt. Die Erklärung des auf den ersten Blick unerwarteten Resultats ist einfach. Auf Kosten der in

---

[1]) Annal. de Ch. et de Phys. LXV, 403.

dem Rohr, neben Kohle und Eisenoxyd, eingeschlossenen Luft, wird zuerst Kohlensäure und darauf Kohlenoxydgas gebildet. Von diesem letzteren, welches sich auf Kosten des Eisenoxydes zu Kohlensäure oxydirt, wird das Eisen reducirt, während dem die Kohlensäure von der Kohle wieder in Kohlenoxydgas verwandelt wird, welches von Neuem Antheile von Eisenoxyd reducirt, und dieses geht so fort, bis aller Sauerstoff aus dem Eisenoxyde weggenommen worden ist; dann hat sich in dem Quecksilberapparat so viel mit Kohlensäure vermischtes Kohlenoxyd angesammelt, als von dem Sauerstoff des Eisenoxyds gebildet werden konnte. Hiermit ist also die Reduction des Eisens im Kohlentiegel genügend und richtig erklärt.

In dem im vorhergehenden Jahresberichte angeführten, vor dem Versuche gezogenen Resultat ist auch mit begriffen, dass das Kohlenoxyd von dem metallischen Eisen wieder in Kohlensäure verwandelt werde, während sich das Eisen mit Kohle zu Roheisen verbinde. Daher wurde in mehreren Versuchen Kohlenoxydgas über geschmeidiges Eisen geleitet, aber das Eisen blieb geschmeidig, und zeigte, dass es immer besser sei, seine Resultate erst nach angestellten Versuchen zu ziehen. Das vor dem Versuche angegebene Resultat „dass das Kohlenoxyd alle Metalloxyde reducire und alle Metalle mit Kohle verbinde", muss nun zu dem, freilich schon längst bekannten Resultat umgeändert werden, dass das Kohlenoxyd *viele Metalloxyde reducirt* aber *nicht alle*, z. B. nicht die Oxyde von Mangan, Cerium, Titan und Chrom, dass es aber *kein Metall* mit Kohle verbindet.

Nun versuchten sie verschiedene Stoffe in einem verschlossenen Apparate, innerhalb einer starken Umgebung von Kohle, aber ohne die Möglichkeit einer Berührung mit derselben, einer 6 Stunden lang anhaltenden Hitze in einem Porcellanofen auszusetzen, und fanden 1) dass ein weicher Eisendraht von 5 Millimeter Dicke nach dem Versuch Härtung annahm und zu Stahl geworden war; 2) dass ein faustdickes Stück Blutstein reducirt war und beim Umschmelzen *) weisses Gusseisen gab; 3) dass verschiedene andere Eisenerze ein gleiches Resultat geben; 4) dass die Oxyde von Kobalt, Nickel und Wolfram reducirt wurden; 5) dass die Oxyde von Cerium, Chrom und Titan unverändert blieben, der Braunstein aber zu Manganoxydul reducirt wurde; 6) dass schwefelsaure Baryt- und Kalkerde zu Schwefelmetallen reducirt wurden, und 7) dass Schwefelzink unverändert blieb. Die Reductionen sind im Vorhergehenden erklärt, aber die Verbindung mit Kohle bei dem reducirten Eisen, die dem Kohlenoxydgas nicht mehr zugeschrieben werden kann, erklären sie aus dem Umstande, dass die gewöhnliche Holzkohle Wasserstoff enthält (und dies ist unbestreitbar); bei einer höheren Temperatur wird er in Gestalt von Kohlenwasserstoff ausgetrieben, und daraus nimmt das Eisen den Kohlenstoff auf, während das Wasserstoffgas ihn aus der Kohle ersetzt. Dieser letztere Umstand ist jedoch nicht ganz so sicher, als dass Wasserstoff in der Kohle

---

*) Der Ausdruck ist unklar: „a été fondu dans une forge"; aber man muss voraussetzen, dass es in einem Tiegel ohne Zusatz von Kohle geschmolzen wurde.

enthalten ist, und lässt also in der Erklärung des Resultats noch eine von ihnen zugegebene Unsicherheit übrig. — So weit ist ihre Arbeit gemeinschaftlich gewesen. Aber Laurent hat sie nachher allein fortgesetzt. „Da bekanntlich, sagt er, ein fester Körper nicht in einen anderen festen Körper eindringen kann", so war er ganz überzeugt, dass Kohle so stark erhitzt, dass darin kein Wasserstoff mehr zurückgehalten wird, wie z. B. Kohle *welche* an der Form des Hohofens herausgefallen *ist*, nicht die Eigenschaft besitzt, ein darauf gelegtes Eisenstück in Roheisen zu verwandeln. Aber, wie er auch seinen Versuch anstellte, so erhielt er Roheisen. Da dieses ganz gegen seine Theorie war, so blieb keine andere Erklärung übrig, als dass die Kohle flüchtig sei und das Eisen durch Verdichtung des Kohlengases mit Kohle verbunden werde. Mit Le-Play gemeinschaftlich hätte er jedoch vorher gefunden, dass das Eisen, auf geringem Abstand von einer vorher stark erhitzten Kohle, und bis zu der Temperatur, bei welcher das Roheisen schmilzt, erhitzt, keinesweges mit Kohle verbunden werde, aber er fand nun, dass, wenn sie sich einander berühren, wenn auch nur auf wenigeren Punkten, Gusseisen aus der ganzen Eisenmasse gebildet werde. Laurent's Schluss, dass dies ausweise, dass die Kohle dabei Gasform annehme (warum nicht gleichwohl das Eisen?), legt dar, wie es geht, wenn man nur Beweise für einen vorgefassten Satz sucht, gegen dessen Richtigkeit man das Resultat des Versuchs nicht als Zeugniss gelten lässt. Aus Macintosh's bekannten Versuchen ist es bekannt, dass Stabeisen sich zuerst in Stahl und

am Ende in Gusseisen verwandelt, wenn es bei einer Temperatur, bei der es noch nicht schmilzt, in Kohlenwasserstoffgas erhitzt wird. Dabei ist es eigentlich nicht die Verwandtschaft des Eisens, welche die Kohle von dem Wasserstoff scheidet, sondern die Temperatur; denn die Kohle setzt sich überall innerhalb des erhitzten Apparats ab. Das Eisen verbindet sich in der Oberfläche mit Kohle bis zur Sättigung, und die nächste Schicht darunter theilt die Kohle mit der äusseren Schicht; die darunter befindliche Schicht nimmt einen Theil von dem auf, was jene aufgenommen hat, und so fährt die Kohle fort, sich allmälig in der Eisenmasse zu verbreiten. Dies ist unsere gewöhnliche Theorie über die Verbindung mit Kohle durch Cämentation, und wäre sie unrichtig, so dürfte aus Roheisen gar kein Stabeisen hervorgebracht werden können, weil nicht alle Theile des Roheisens unmittelbar von dem oxydirenden Fluss berührt werden können, aber die Kohle theilt sich da, nach demselben Gleichgewichts-Princip, von Innen nach Aussen mit.

Eisenoxydul reducirt Kupferoxyd zu Oxydul.

Levol*) hat das ganz natürliche, aber vorher nicht beobachtete Verhalten bemerkt, dass wenn eine gleiche Anzahl von Atomen Kupferoxyd und Eisenoxydul zusammen aus einer Lösung ihrer Salze gefällt werden, der Niederschlag eine Verbindung ist von Kupferoxydul mit Eisenoxyd; $\dot{Cu}^2 + \dot{Fe}^2$ wird verwandelt in $\dot{\bar{Cu}} + \dddot{\bar{Fe}}$, und entspricht mehreren der Verbindungen, die das Eisenoxyd mit den Oxydulen von Eisen, Mangan und Zink bildet. Löst man eine gleiche Anzahl von

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 320.

Atomen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser auf und setzt kaustisches Ammoniak, welches sonst das Eisenoxydul unvollständig fällt, zu, so fallen sie nieder und, wenn das Ammoniak im Ueberschuss hinzukommt, so wird das Kupferoxydul ohne Farbe aufgelöst, während Eisenoxyd-Ammoniak zurückbleibt. — Will man wissen, ob eine grüne Lösung Kupfer oder Nickel enthält, so mischt man ein Eisenoxydulsalz hinzu und fällt mit Ammoniak im Ueberschuss. War es Nickel, so erhält sich die Flüssigkeit blau.

Salze. Verhalten der schwefelsauren Salze zur Kohle.

Gay-Lussac*) hat über die Reduction der schwefelsauren Salze mit Kohle sehr interessante Versuche angestellt.

Schwefelsaures Zinkoxyd und Kohle liefern bei dunklem Rothglühen schweflige Säure und Kohlensäure und lassen Zinkoxyd mit Kohle gemengt zurück, die, wenn die Hitze alsdann vermehrt wird, Zink liefern. Wird dagegen die Hitze sehr schnell bis zum Weissglühen gesteigert, so bekommt man Kohlensäure, während Schwefelzink zurückbleibt. Dies beruht hierbei nicht auf der Menge von Kohle, sondern nur auf der Temperatur.

Schwefelsaures Eisenoxydul gibt auf dieselbe Weise, bei mässiger Hitze, schweflige Säure und Kohlensäure, 1 Volumen der ersteren gegen etwas mehr als 1 Volum der letzteren, während Eisenoxyd (*oxide rouge*) zurückbleibt. Diese Angabe von einem so sicheren Chemiker, wie Gay-Lus-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 431.

sac, muss sicherlich richtig sein; damit es aber so sei, ist nothwendig vorauszusetzen, dass nicht mehr Kohle hinzukomme, als erforderlich ist, um 1 Atom Sauerstoff aus 2 Atomen schwefelsauren Eisenoxyduls wegzunehmen, weil die Kohle selbst mit dessen Oxyd beim anfangenden Glühen das Eisen zu Metall reducirt. Gay-Lussac hat jedoch nicht die Nothwendigkeit, die Menge der Kohle für dieses Resultat abzupassen, angeführt. *Schwefelsaures Mangan* liefert ein Gemenge von Oxydul und Schwefelmangan, vielleicht ein Oxysulfuret.

Schwefelsaures Nickeloxyd gibt metallisches Nickel, schweflige Säure und Kohlensäure. Das Nickel enthält sehr wenig Schwefelnickel. Ich bin ganz überzeugt, dass schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Nickeloxyd bei gleicher Temperatur und gleichen Verhältnissen von Kohle, gleiche Resultate liefern.

Schwefelsaures Bleioxyd gibt Schwefelblei, wenn die Menge der Kohle dazu hinreichend ist. Bei weniger Kohle wird ebenfalls Schwefelblei gebildet, wenn dann aber die Temperatur erhöht wird, so wird dadurch der Ueberschuss von schwefelsaurem Bleioxyd zersetzt, es entwickelt sich schweflige Säure und Bleioxyd bleibt zurück. Vielleicht ist dies auch die richtige Erklärung des Resultats, welches mit dem Eisenoxydulsalze erhalten wurde.

Schwefelsaures Kupferoxyd liefert beim dunklen Glühen metallisches Kupfer, schweflige Säure und Kohlensäure, bei rascher und starker Hitze wird zugleich Schwefelkupfer gebildet.

Schwefelsaures Silberoxyd und *Quecksilberoxydul* geben ebenfalls reines Metall.

Rammelsberg hat die Untersuchung über die Cyanmetalle fortgesetzt, wovon einige Resultate in dem vorigen Jahresbericht, S. 150 und S. 169, angeführt wurden. Er hat nun folgende Salze beschrieben: Cyanmetalle.

Cyanzinknatrium, NaCy + ZnCy, erhalten durch Auflösen von Cyanzink in dem Natriumsalz, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättern aus einer sehr concentrirten Lösung mit 5 Atomen Krystallwasser, welches erst bei + 200° vollkommen daraus weggeht.

Cyanzinkbarium, BaCy + 2ZnCy, fällt farblos und wasserfrei nieder, wenn eine Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurer Baryterde vermischt wird.

Cyanzinkblei, PbCy + 2ZnCy, wird wie das vorhergehende dargestellt, es gleicht diesem, enthält kein Alkali, und wird durch lange fortgesetztes Waschen theilweise zersetzt.

Cyannickel, NiCy auf die früher bekannte Art erhalten durch Vermischen von Cyanwasserstoffsäure mit essigsaurem Nickeloxyd, wobei es blassgrün niederfällt, beim Trocknen aber dunkelgrün wird. Es enthält auf 2 Atome Cyannickel, 3 Atome Wasser, von dem bei + 100° nichts weggeht, sondern erst zwischen + 180° und 200°.

Cyannickelkalium, KCy + NiCy, schon früher bekannt, hat **Rammelsberg**, mit 2 verschiedenen Proportionen Wasser krystallisirt gefunden. Das eine vorher bekannte, orangefarbene, enthält 2 Atome Salz gegen 1 Atom Wasser. Das andere ist mehr braun gefärbt und enthält 1 Atom von jedem.

Cyankobalt, CoCy, ist ein zimmetbraunes Pul-

ver, welches 3 Atome Wasser enthält, die es erst in höherer Temperatur verliert, wobei es denn blau wird. Beim Abschluss der Luft erträgt es + 300° ohne zersetzt zu werden, in der Luft aber wird es bei + 250° leicht entzündet.

Kalium-Mangancyanid, $3KCy + MnCy^3$. Dieses mit dem rothen Kaliumeisencyanid analog zusammengesetzte Salz entsteht, wenn eine Lösung von Mangancyanür in einem grossen Ueberschuss von Cyankalium verdunstet wird. Es fällt Manganoxydhydrat nieder, welches theils auf Kosten der Luft, theils auf Kosten des Wassers gebildet ist, in dem letzteren Fall, gleichwie es bei der Bildung des entsprechenden Kobaltsalzes stattfindet, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, während das übrig bleibende Mangan die ganze Quantität von Cyan behält. Die Veränderung geht also mit und ohne Zutritt der Luft vor sich. Die filtrirte Lösung ist braun und liefert nach der Verdunstung kleine rothbraune, in Wasser leichtlösliche Krystalle, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Ihre Auflösung in Wasser fällt die Kupfersalze grau, die Bleisalze braun, die Manganoxydulsalze rothgelb, die Eisenoxydulsalze hellblau; die Eisenoxydsalze werden dadurch nicht gefällt; salpetersaures Silberoxyd gibt damit einen gelbbraunen Niederschlag, der mit einem Ueberschuss von Silbersalz und Salpetersäure zinnoberroth ist, und beim Waschen braun wird.

Kupfercyanid. Bekanntlich wird der rothgelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Lösung von Cyankalium in eine Lösung von einem Kupfersalz tropft, und welcher, ohne Zweifel mit Recht, als Kupfercyanid betrachtet wird,

während er noch in der Flüssigkeit liegt, unter Entwickelung von Cyangas hellgrün und krystallinisch. Dies hat man für einen Oxydationsprocess gehalten. Rammelsberg hat nun gezeigt, dass es nur darin besteht, dass dabei $1/3$ von dem Cyan weggeht und dafür Wasser gebunden wird, so dass von 3Cu€y entsteht €u€y + Cu€y + 5Ḣ. Diese Krystalle sind microscopisch, stark glänzend, prismatisch. Bei + 100° werden sie unter Verlust von Wasser und Cyan in Kupfercyanür verwandelt, ohne dass sie ihre Form verändern. Salzsäure bildet damit die gewöhnliche dunkelgefärbte Auflösung von Chlorür-Chlorid und entwickelt Cyanwasserstoffsäure. Kali und Ammoniak färben sich damit blau.

Kalium-Kupfercyanür. Leopold Gmelin, der dieses Salz zuerst darstellte, gibt an, dass bei seiner Bereitung immer 2 Salze erhalten würden, eins in gelben Prismen und eins in farblosen Rhomboëdern. Rammelsberg erhielt das prismatische Salz farbenlos. Es wird in geringerer Menge als das rhomboëdrische gebildet. Es schiesst in Prismen an, die oft zu dünnen, durchsichtigen Blättern abgeplattet sind. Es krystallisirt zuerst und darauf das andere. Das prismatische Salz wird durch Wiederauflösung in Wasser unter Absatz eines weissen Pulvers von Kupfercyanür in das rhomboëdrische verwandelt, so dass seine Lösung beide enthält. Es besteht aus K€y + €u€y. Das rhomboëdrische Salz wird oft in grossen Krystallen erhalten, die sich an der Luft nicht verändern, und aus 3K€y + Cu€y bestehen.

Kalium-Quecksilbercyanid, dessen Analyse im vorigen Jahresberichte aufgenommen wurde, wird

durch Salzsäure gänzlich zersetzt, welche Cyanwasserstoffsäure austreibt, aber nicht durch Salpetersäure, die das Cyankalium unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt und das Cyanid unangegriffen zurücklässt. Das Doppelsalz fällt Eisenoxydulsalze gelbbraun, Zink-, Blei- und Silbersalze weiss, und aus Kupfersalzen nur Kupfercyanid, wobei das Quecksilbercyanid in der Lösung zurückbleibt. Das Doppelsalz, welches von dem Cyanid mit chromsaurem Kali gebildet wird, fand er aus $2\dot{K}\ddot{C}r + 3HgCy$ zusammengesetzt.

Cyangoldkalium fand er aus $KCy + AuCy^3$ bestehend; das krystallisirte schien 3 Atome Wasser, auf 2 Atome Salz zu enthalten.

Cyanpalladiumkalium wird erhälten, wenn man Palladiumcyanür in Cyankalium auflöst. Es schiesst in farblosen, durchsichtigen, an der Luft unveränderlichen Blättern an, die aus $KCy + PdCy + \dot{H}$ bestehen.

Cyaniridiumkalium besteht aus $2KCy + IrCy$, und weicht also von dem entsprechenden Platinsalze ab, welches nur 1 Atom Cyankalium enthält. Roger's Angabe der Existenz eines Cyanchroms (Jahresb. 1836, S. 185) fand er unrichtig. Der Niederschlag, welcher aus Chromalaun durch Cyankalium erhalten wird, enthält kein Cyan, sondern ist nur Chromoxydhydrat.

Ueber doppelte Cyanmetalle sind auch von Bette *) Versuche angestellt worden. Er hat *Strontiumcyanür* und *Magnesiumcyanür* genauer untersucht, die er von einigen Chemikern unrich-

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 148, und XXIII, 115.

tig beschrieben fand. Er bereitete sie durch Auflösen der kohlensauren Erden in eisenhaltiger Blausäure (Wasserstoffeisencyanür). Das *Strontiumsalz* bildet blassgelbe, rhombische Prismen mit abgestumpften Seitenkanten und schief abgestumpften Enden, gewöhnlich sechsseitige Prismen bildend mit 2 breiteren Seiten bis zur Tafelform. Das Salz wird von 2 Theilen kalten und von weniger als 1 Theil kochenden Wassers aufgelöst. Es verwittert an der Luft und enthält 15 Atome Krystallwasser.

Das *Magnesiumsalz* bildet, wie Hagen vorher schon gezeigt hatte, gelbe, zerfliessende Krystalle, die nach Bette 10 Atome Wasser enthalten.

Ausserdem hat er näher, als vor ihm L. Gmelin, die Eigenschaften der Verbindungen des Eisencyanids mit Cyannatrium, — Ammonium, — Calcium und Magnesium beschrieben, von denen das Natriumsalz 2, das Ammoniumsalz 6, das Kaliumsalz 10, und das Magnesiumsalz 17½ (?) Atome Wasser enthält. Er hat ferner ein Tripelsalz beschrieben, welches aus 1 Atom Kaliumeisencyanid und 2 Atomen Bariumeisencyanid besteht. In Rücksicht der Einzelheiten dieser Angaben muss ich, um nicht zu weitläufig zu werden, auf seine Abhandlung verweisen.

Quecksilbercyanid mit Schwefelcyanmetallen.

E. Böckmann*) hat eine neue Klasse von Cyandoppelsalzen, zwischen Quecksilbercyanid und Schwefelcyanmetallen, dargestellt, dadurch dass die Auflösung dieser vermischt und verdunstet wird, worauf dann das Doppelsalz anschiesst.

Das *Kaliumsalz* schiesst in farbenlosen breiten

*) Annal. der Pharmacie, XXII, 153.

Blättern oder glänzenden langen Nadeln an und besteht aus K€y + 2Hg€y.

Das *Bariumsalz* krystallisirt in glänzenden Schuppen und hat gleiche Zusammensetzung. Das *Calciumsalz* in weissen, glänzenden Blättern, und das *Magnesiumsalz* fällt in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder; alle diese enthalten auf 2 Atome Quecksilbercyanid 1 Atom des Schwefelcyanmetalls.

Kaliumsalze. Cyankalium.

Clark*) hat ein Salz gefunden, welches aus Spalten und an den Verankerungen des Hohofens auf dem Eisenwerk Clyde in England ausgewittert war, und welches aus einem Gemisch von 53,4 Cyankalium und 45,8 kohlensaurem Kali bestand. Das Cyan darin rührte offenbar von dem Stickstoffgehalt der angewandten Steinkohlen her. Der Hohofen wurde mit heisser Luft betrieben.

Kaliumeisencyanür.

In Deutschland wird das Cyaneisenkalium im Grossen nach folgendem Princip bereitet**): Knochenfreie thierische Abfälle werden verkohlt. 65 Theile dieser Kohle werden mit 2 Theilen Eisenfeile sehr genau vermischt. Dann werden 75 Theile Pottasche in einem eisernen Kessel geschmolzen und so stark erhitzt, dass die geschmolzene Masse nicht erstarrt, wenn das Kohlengemisch in kleinen Portionen eingerührt wird. Wenn die Pottasche hinreichend erhitzt ist, wird von dem Kohlengemisch eingetragen und mit einem eisernen Haken, der in dem Schmelzgefäss steht, umgerührt. Die Masse bläht sich auf und steigt über, wenn dies

*) Poggend. Ann. XL, 315.

**) Annal. der Pharmacie, XXIII, 160.

nicht durch neuen Zusatz von Kohle und fleissiges Umrühren verhindert wird, bis dass das Aufblähen von Neuem droht, dann wird mehr Kohle zugesetzt, und damit fährt man fort, bis alles eingemischt ist. Die sich entwickelnden Gase, denen viel Kalium beigemischt ist, entzünden sich und brennen mit hoher Flamme. Gegen das Ende bläht sich die Masse nicht mehr auf und kommt in dicken Fluss. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, wird die Masse mit einer eisernen Kelle zum Erkalten in ein anderes Eisengefäss gebracht und der Kessel von Neuem gefüllt. Jede Operation dauert ungefähr 6 Stunden. Die Masse wird in Stücke zerschlagen, die nicht grösser sein dürfen als eine geballte Hand, in dem Wasser aufgelöst, welches bei der vorhergehenden Operation als Waschwasser gedient hatte, und dessen Temperatur man nicht + 95° übersteigen lässt, die Lösung zum Klären hingestellt, klar abgezapft, zu einem specif. Gewicht von 1,27 bei einer + 95° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet und zum Krystallisiren abgegossen. Die Mutterlauge wird nach einigen Tagen abgegossen, zu einem specif. Gewicht von 1,49 verdunstet und, nachdem sie dann ihre Krystalle abgesetzt hat, zur Anwendung mit mehr Pottasche für eine neue Operation eingetrocknet. In Betreff der übrigen Einzelheiten weise ich auf die ausführlichere, oben citirte Angabe hin.

Zweifach kohlensaures Kali.

Wöhler *) hat gefunden, dass kohlensaures Kali, wenn es mit fein vertheilter Kohle innig gemischt ist, wie es z. B. durch Verkohlen des

*) Poggend. Ann. XLI, 392.

Weinsteins erhalten wird, Kohlensäuregas mit einer solchen Begierde einsaugt, dass das Gefäss, in welchem das Kohlensäuregas auf die schwach angefeuchtete Masse geleitet wird, mit einem Bad von kaltem Wasser abgekühlt werden muss, um die Zersetzung des bereits gebildeten Bicarbonats zu vermeiden. Nach dem Sättigen wird die Masse mit Wasser von + 30° bis + 40° ausgelaugt, worauf die noch warm filtrirte Lösung beim Erkalten das Bicarbonat absetzt.

Arsenigsaures Kali.

Simon*) hat gefunden, dass das arsenigsaure Kali auf directem Wege selten ohne Ueberschuss von Säure erhalten werden kann, wenn es nicht eingetrocknet und bei Abschluss der Luft erhitzt wird, wobei es unter Aufblähen ein wenig Wasser abgibt und endlich bei höherer Temperatur unter Abgabe von ein wenig arseniger Säure schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse emailweiss, aber nicht frei von Arseniksäure. Besser wird es erhalten, wenn man arsenigsaure Baryterde durch schwefelsaures Kali zersetzt; dann befindet es sich in seinem völligen Sättigungs-Zustande, was man daran erkennt, dass der weisse Niederschlag, welchen es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt, beim Erwärmen sich nicht schwärzt, was dagegen bei dem übersättigten stattfindet. Das Salz reagirt und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Salpetersaures Kali-Natron.

Loose**) hat gefunden, dass, wenn gleiche Theile salpetersaures Kali und Natron in 3 Theilen kochendem Wasser aufgelöst, und lang-

*) Poggend. Ann. XL, 442.

**) Pharmaceut. Centralblatt, 1837, 505.

sam zur Krystallisation erkalten gelassen werden, ein aus beiden zusammengesetztes Doppelsalz in seideglänzenden, 1/2 Zoll langen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst.

Kieselsaures Natron.

Hermann*) hat bei der Reinigung der rohen Soda durch starke Abkühlung der gelatinösen Mutterlauge oft farbenlose, rhomboëdrische Krystalle erhalten, die einen scharfen, kaustischen Geschmack besitzen und sich an der Luft nicht verändern. Bei der Analyse wurden sie bestehend gefunden aus:

Kieselsäure	.	22,666
Natron	. . .	22,959
Wasser	. .	54,375.

$= \dot{N}a^3 \dddot{S}i^2 + 24\dot{H}$.

Schwefelsaures Ammoniak.

Marchand**) hat die Veränderung untersucht, die das Glas durch schwefelsaures Ammoniak erleidet. Das saure Salz schmolz beim Erhitzen in einem Glasgefäss bei + 140°, ohne dann früher eine Veränderung, als bei + 280° zu erleiden, wo dann Ammoniak fortging und ein Gemisch von schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak sublimirt wurde (Es wäre zu untersuchen gewesen, ob nicht der Rückstand, gerade wenn dieses anfängt, unter Entwickelung von Stickgas sich in unterschwefelsaures Ammoniak verwandelt habe). Von diesem Augenblick an wurde das Glas tief eingefressen, bis in die Hälfte der Masse, es zersprang und aus den Rissen witterte schwefelsaures Kali aus.

---

*) Journal für pract. Chemie, XII, 894.

**) Poggend. Ann. XLII, 576.

Schwefligsaures Ammoniak ohne Wasser.

Im Jahresberichte 1836, S. 167 führte ich die Versuche von H. Rose über ein neues Salz an, welches dieser ausgezeichnete Chemiker aus wasserfreiem Ammoniakgas durch Sättigen mit trocknem schwefligsauren Gas erhalten hatte, und welches er als ein Salz von schwefligsaurem Ammoniak betrachtete, welches durch Wasser nicht in schwefligsaures Ammoniumoxyd verwandelt werde. Forchhammer*) hat über die Natur dieses Salzes eine andere Ansicht aufgestellt. Bei der Bildung des Salzes hat er bemerkt, dass zwei verschiedene Körper entstehen, die, wiewohl sie vermischt hervorgebracht werden, doch dem Ansehen nach stellenweise unterschieden werden können. Von diesen ist der eine weiss und der andere pommeranzengelb. Auf Veranlassung dieses Umstandes vermuthet Forchhammer, dass in dem Vereinigungs-Augenblicke die Hälfte der schwefligen Säure zu Schwefel reducirt werde, und 1 Atom von ihrem Sauerstoff an die andere Hälfte der schwefligen Säure abgebe und diese in Schwefelsäure verwandele, während das andere Atom Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff aus der Hälfte des Ammoniaks sich zu der ganzen andern Hälfte des Ammoniaks hinzuaddire und damit Ammoniumoxyd bilde, mit dem sich die Schwefelsäure zu einem weissen Salz verbinde. Was dann aus dem reducirten Schwefel und dem Ubrigen vom Ammoniak, was zu der Zusammensetzung des Amids übergegangen ist, entsteht, ist *Schwefelamid* $= S + NH^2$. Dies ist die pommeranzengelbe Verbindung. Das schwefelsaure Ammonium-

*) L'Institut. № 220, p. 315.

oxyd wird von Wasser aufgelöst, und das Schwefelamid davon auf die Weise zersetzt, dass Ammoniak und schweflige Säure gebildet werden; da aber dabei doppelt so viel Ammoniak gebildet wird, als die neugebildete schweflige Säure sättigen kann, so müsste die Lösung des vermeintlichen schwefligsauren Ammoniaks im Wasser freies Ammoniak enthalten, was auch Forchhammer stets fand, auch wenn die neue Verbindung sich in überschüssigem schwefligsauren Gas gebildet hatte und also vor der Einwirkung des Wassers kein freies Ammoniak enthalten konnte. Die erhaltene Auflösung besteht also aus 2 Atomen schwefelsaurem und 1 Atom unterschwefelsaurem Ammoniumoxyd. Forchhammer glaubt, dass dies die Eigenthümlichkeiten erkläre, welche die Auflösung des neuen Salzes mit den Fällungsmitteln zeige. Vergleicht man jedoch die von Rose angegebenen Thatsachen, z. B. dass das frisch aufgelöste Salz durch stärkere Säuren unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt wird, ohne eine Spur von Schwefel fallen zu lassen, so sieht man leicht ein, dass Forchhammers Ansicht nur zu dem, auch von Rose ausgemittelten Zustand passt, wo nemlich die Salzlösung nach dem Erhitzen schwefelsaures und unterschwefelsaures Ammoniak enthält. H. Rose *) hat die Untersuchung des Salzes später wieder aufgenommen, woraus sich das Resultat ergeben hat, dass die Verbindung der Gase nur in einem Verhältnisse erfolgt, nemlich zu gleichen Volumen, und sie ist dann $= NH^3 \ddot{S}^2$; sie ist, wenn sie über Queck-

*) Poggend. Ann. XLII, 415.

silber aus absolut trocknen Gasen hervorgebracht wird, krystallisirt und ungemengt; enthalten sie aber die geringste Feuchtigkeit, so bekommt man ein weisses Salz eingemengt, als Folge der Zersetzung durch Wasser. Sie ist, so bald aller Ueberschuss von Ammoniakgas weggeführt ist, durchaus nicht alkalisch, und die schweflige Säure darin kann auf Kali übertragen werden. Hieraus folgt, dass die von Forchhammer gegebene Ansicht durch Thatsachen nicht unterstützt wird.

Chlorschwefel-Ammoniak.

Ein ebenfalls nicht leicht zu lösendes Problem bieten verschiedene von Mertens *) beschriebene Verbindungen dar. Mertens hat nemlich den Chlorschwefel in Maximo und Minimo mit Ammoniakgas verbunden und dabei feste Verbindungen erhalten, die er Ammoniak-Schwefel-Chlorid und Ammoniak-Schwefel-Chlorür nennt.

Das *Ammoniak-Schwefel-Chlorid* wird aus den Bestandtheilen unter starker Wärmeentwickelung gebildet, ist flockig, dunkelbraun mit einem Stich ins Purpurfarbene, leicht, flüchtig, neutral, schmeckt salzig und stechend. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, erhitzt sich, raucht und riecht nach schwefliger Säure, bis am Ende nur Salmiak zurückbleibt, wozu jedoch einige Tage erfordert werden. Von Wasser wird es zersetzt, es wird schweflige Säure frei, die Flüssigkeit enthält Salmiak, unterschwefligsaures Ammoniak, und setzt eine braungelbe, teigige Masse ab, aus Schwefel und unzersetztem Chlorid. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es aufgelöst. Das Hinzukommen der geringsten Menge von Wasser gibt

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser., III, 432.

Veranlassung zur Fällung von Salmiak, wonach es also scheinen möchte, als wäre dieses Salz in der condensirten Masse nicht fertig gebildet.

Das *Ammoniak-Schwefel-Chlorür* wird unter weniger starker Erhitzung gebildet, ist hellgelb und weniger leicht veränderlich. Durch die Feuchtigkeit der Luft wird es langsam, und beim Auflösen in Wasser sogleich zersetzt. Aus seiner Lösung in Alkohol wird durch Wasser Schwefelmilch gefällt.

Schwefelchlorid mit Ammoniak.

Nachdem Mertens seine Versuche bekannt gemacht hatte, ist dieser Gegenstand von Soubeiran *) völlig erforscht worden, bei welcher Gelegenheit es ihm auch glückte, den bereits S. 101 erwähnten Schwefelstickstoff zu entdecken.

Wird Schwefelchlorid, SCl, (d. h. die höhere Chlorverbindungsstufe von Schwefel, welche man erhält, wenn man einen mit Chlor gesättigten Chlorschwefel destillirt, während ein Strom von Chlorgas durch den Destillations-Apparat geht) in kleiner Menge, z. B. zu einigen Tropfen nach einander, einer grösseren Menge kalt erhaltenen Ammoniakgases so ausgesetzt, dass eine besondere Erhitzung nicht stattfinden kann, so vereinigt sich das Schwefelchlorid mit dem Ammoniak, und man bekommt eine anfänglich grünliche und darauf citronengelbe, pulverförmige Substanz, die aus 1 Atom Chlorid und 2 Doppelatomen Ammoniak $= SCl + 2NH^5$ besteht. Soubeiran's Analysen stimmen damit völlig überein und zeigen gleichzeitig, dass eine geringe Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann, so dass kleine und va-

*) Journ. de Pharmacie, XXIV, 49.

rürende Portionen von Schwefel und Ammoniak immer darin eingemengt enthalten sind. Dieser Körper verliert in trockner Luft ein wenig Ammoniak. In höherer Temperatur, von + 35° bis 40° wird er langsam, von + 100° schneller, und darüber noch rascher zersetzt, man erhält Stickgas, Ammoniakgas, Schwefel, Schwefelstickstoff in feinen Krystallen, und Salmiak.

Von kaltem Wasser wird er langsam, von warmem aber schnell zersetzt. Im ersten Augenblick bildet er eine gelbe Lösung und Schwefelstickstoff fällt nieder; aber nach einer Weile ist die Masse wieder farbenlos, die gelbe Lösung und der Schwefelstickstoff sind wieder zersetzt worden, und das Resultat ist Salmiak und unterschwefligsaures Ammoniak in der Flüssigkeit, so wie eine geringe Menge eines weissen Pulvers, welches der der Verbindung mechanisch eingemengte freie Schwefel ist und ungelöst bleibt. Wird nach der ersten Einwirkung des Wassers die Flüssigkeit sogleich filtrirt, so kann man $1/3$ vom Schwefelstickstoff erhalten, der übrige geht verloren. Die gelbe Lösung gehört aller Wahrscheinlichkeit nach einer Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelstickstoff an, die weiter unten angeführt werden soll.

Der rothe Körper, welchen Mertens untersucht hat, ist eine Verbindung von Schwefelchlorid mit 1 Doppelatom Ammoniak $= SCl + NH^3$, aber er hat ihn nicht rein gehabt. Man bekommt ihn, wenn das Schwefelchlorid in der Kälte mit Ammoniakgas verbunden wird, indem man dieses in kleinen Mengen nach einander zuleitet. Er ist ein rothbraunes Pulver von eigenthümlichem Ge-

ruch, dem des Chlorschwefels etwas ähnlich. Der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, verwandelt er sich allmälig in den vorhergehenden, wobei er erst grünlich und dann gelb wird. Von Wasser wird er mit braungelber Farbe aufgelöst, wobei eine braune, weiche Masse zurückbleibt, die in der Wärme allmälig grün und am Ende gelb wird, und dann Schwefel ist, der ein wenig Schwefelstickstoff und Ammoniak zurückhält. Er ist nicht pulverförmig, sondern bildet eine Masse. Auch die Flüssigkeit verliert ihre Farbe und setzt Schwefel ab, der Salmiak, Salzsäure und unterschweflige Säure enthält. In kaltem Wasser geschieht dieselbe Zersetzung, aber dazu sind mehrere Tage erforderlich; wird freies Ammoniak zugesetzt, so erfolgt sie sogleich.

Wenn dieser Körper für sich bis + 100° erhitzt und in dieser Temperatur eine Weile erhalten wird, so verändert er seine Farbe in Gelb, und besteht dann aus 1 Atom Salmiak und 1 Atom einer Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelstickstoff $= SCl + NS^3$. Es geht davon beim Erhitzen nichts weg. Von Ammoniakgas, welches er absorbirt, wird er erst grün und dann blau. Er löst sich in kaltem Wasser und bildet damit eine gelbe Lösung, die nach einer Weile braun wird und eine braune Substanz absetzt, und damit endigt, dass sie nach einigen Tagen ganz zersetzt und farbenlos wird. Scheidet man die braune Substanz ab und wäscht sie mit wasserfreiem Alkohol und darauf mit kochendem wasserfreien Aether, so bekommt man sie rein. Bei der trocknen Destillation liefert sie gleiche Volumina Ammoniakgas und Stickgas, und lässt Schwe-

fel zurück. Wasser zieht daraus unterschwefligsaures Ammoniak aus und lässt Schwefel zurück. Von Alkohol, der ein wenig Kalihydrat enthält, wird sie mit einer schönen und tiefen Amethystfarbe aufgelöst, die bald verschwindet, während sich unterschwefligsaures Kali bildet (Vergl. Jahresb. 1837. S. 71). Diese Farbe scheint einem Schwefelsalz vom Stickstoffsulfid anzugehören und wird auch, wiewohl nicht so schön, erhalten, wenn der Alkohol Schwefelnatrium aufgelöst enthält. Der braune Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus $N + NH^3 + 7S$. Ist er eine Verbindung von $\overset{'''}{N} + \overset{''}{N}H^3$, oder von $N^2S^7 + NH^3$?

Schwefelchlorür mit Ammoniak. Wird Schwefelchlorür, S^2Cl, zu flüssigem Ammoniak gemischt, so zersetzen sie sich einander mit grosser Heftigkeit und entwickeln einen rothen Dampf. Wird aber das Chlorür durch ein Rohr bis auf den Boden eines etwas verdünnten und besonders gut abgekühlten Ammoniaks eingebracht und die einfallenden Tropfen damit wohl umgerührt, so entwickelt sich nichts Gasförmiges, das Chlorür wird zersetzt und lässt eine rothe Masse ungelöst zurück, die, wenn sie sich für einen Versuch in hinreichender Menge gebildet hat, sogleich herausgenommen und in mehrere Male gewechseltem eiskalten Wasser malaxirt wird, so lange dieses noch etwas auszieht. Man bekommt sie dann ziemlich rein, aber stets mit ein wenig Schwefel mechanisch gemengt. Dieser Körper besitzt die Eigenschaft, sich in der Luft, in Wasser und Ammoniak zu erhitzen und allmälig zu zersetzen. Unter Wasser wird er ohne Entwickelung von etwas Gasförmigem zersetzt, er löst sich

darin auf mit Zurücklassung des mechanisch eingemengten Schwefels, dessen Menge nach ungleich gut geleiteten Bereitungsoperationen variirt. Die Flüssigkeit enthält Salmiak, unterschwefligsaures Ammoniak und freies Ammoniak; Chlor und Schwefel sind darin in Verhältnissen enthalten, welche $Cl + 4S$ entsprechen. Soubeiran zieht daraus den Schluss, dass das Uebrige Ammoniak und Stickstoff gewesen sei, und dass der rothe Körper aus $SCl\,NH^3 + NS^3\,NH^3$ zusammengesetzt betrachtet werden könne. Die Schwierigkeit, ihn in einiger Menge zu bekommen, verhinderte, die Analyse vollständiger zu machen, die jedoch wahrscheinlich nöthig ist, um mit Sicherheit seine Zusammensetzung kennen zu lernen.

Um den Schwefelstickstoff oder das *Stickstoffsulfid* hervorzubringen, bedient man sich am besten des rothen Schwefelchlorid-Ammoniaks, $NH^3 + SCl$, welches leicht ohne Wärmeentwickelung und bei geringerem Zutritt von Ammoniakgas gebildet wird, welches man dann durch Einbringen und Verweilen in reinem und trocknem Ammoniakgas sich sättigen lässt, worin es sich am Ende in die gelbe Verbindung, welche 2 Doppelatome Ammoniak enthält, verwandelt. Dadurch dass der Chlorschwefel Ammoniak in kleinen Portionen aufzunehmen Gelegenheit hat, erhitzt er sich weniger und die Verbindung kann ziemlich frei von einer Einmengung von Salmiak und Schwefel erhalten werden. Wenn das gelbe Schwefelchloridammoniak mit Wasser übergossen wird, so zersetzt es sich auf die angegebene Weise, und eine Portion Schwefelstickstoff bleibt ungelöst, die auf ein Filtrum genommen, mit kaltem Was-

Stickstoffsulfid.

ser so lange gewaschen, als dieses durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird, dann von Wasser durch concentrirten Alkohol befreit, von Alkohol ausgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Wenn er nun eingemengten Schwefel enthält, so muss er mit wasserfreiem Aether gekocht werden, worin sich der Schwefel mit sehr wenig von der Stickstoffverbindung auflöst, die, wenn sie rein ist, von Wasser allmälig ohne Rückstand aufgelöst wird, im entgegengesetzten Fall aber den mechanisch eingemengten Schwefel ungelöst zurücklässt. — Das Stickstoffsulfid besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grün oder gelb; grün, wenn es aus basischem Schwefelchloridammoniak bereitet ist, dadurch erhalten, dass man Schwefelchlorid sogleich einem Ueberschuss von Ammoniak ausgesetzt hat; gelb, wenn es aus dem neutralen Schwefelchloridammoniak bereitet ist, welches man langsam mit Ammoniak sich hat übersättigen lassen. Bei + 100° geht die grüne Farbe in Gelb über, so wie auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur, wenn es von Ammoniakgas berührt wird oder von Dämpfen von Schwefelchlorid, die es jedoch keinesweges absorbirt, und aus dem Gelben geht es dann nicht in Grün zurück. Es ist geruchlos, beim Erwärmen aber riecht es ganz eigenthümlich. Im ersten Augenblick ist es geschmacklos, schmeckt aber gleich darauf scharf, was bald verschwindet. Es wird leicht elektrisch, ist nicht flüchtig, sondern wird bei + 140° ruhig zersetzt in Stickgas, welches weggeht, und in Schwefel, welcher zurückbleibt. Beim raschen Erhitzen wird es mit Verbrennungserscheinung, und in verschlossenen Gefässen

mit Explosion zersetzt. Es explodirt auch durch einen starken Schlag und verwandelt sich dabei in Schwefel und Stickgas, in welcher Beziehung es den Chlorstickstoff nachahmt. Zuweilen bekommt man es in kleinen Krystallen sublimirt, wenn basisches Schwefelchloridammoniak in einem Destillationsgefäss erhitzt wird, aber es bildet sich dann in den gasförmigen Produkten der Destillation. Von kaltem Wasser wird es aufgelösst und sehr langsam zersetzt, so dass darauf mehrere Tage hingehen. Dabei verwandelt es sich in unterschweflige Säure und Ammoniak, woraus seine Zusammensetzung geschlossen werden kann. Es besteht nemlich aus NS^5, und liefert bei der Zersetzung durch Wasser $2NH^3 + 3\ddot{S}$. Von warmem Wasser oder von Wasser, welches freies Alkali enthält, wird es sogleich zersetzt. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Zersetzung, aber dann wird die unterschweflige Säure zersetzt, wobei sich Schwefel abscheidet. Von Alkohol und Aether wird es höchst unbedeutend aufgelöst. Aus der Aetherlösung setzt es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Von Schwefelchlorid wird es mit rother Farbe aufgelöst. Mit Schwefelalkalien verbindet es sich zu dunkelen hyacinthrothen Salzen, die sich in Auflösung bald zersetzen und die Farbe verlieren.

Salpetersaures Ammoniak und Salmiak.

Ueber die Löslichkeit verschiedener im Wasser unlöslicher Basen und Salze in Auflösungen von salpetersaurem Ammoniak und Salmiak sind von Brett*) Untersuchungen angestellt worden,

*) L. and E. Phil. Mag. X, 95 und 333.

ähnlich denen im vorigen Jahresberichte, S. 148, angeführten von Wittstein. Diese Beobachtungen verdienen insbesondere die Aufmerksamkeit der Analytiker, und sind von vielem Werth, aber die Mittheilung der Einzelheiten würde hier zu weitläufig werden, in deren Beziehung ich auf die Abhandlung*) verweisen muss. Die Versuche weisen aus, dass der grösste Theil der unlöslichen Salze und Oxydhydrate die Zusammensetzung dieser Ammoniaksalze verändert und dabei neue lösliche Verbindungen hervorbringt. Die Oxydhydrate veranlassen die Bildung löslicher, basischer Salze, in welchen das hinzugekommene Oxyd der Verwandtschaft des freigewordenen Ammoniaks das Gleichgewicht hält.

Kohlensaure Kalkerde. Künstlich nachgemachter Dimorphismus derselben.

Gustav Rose**) hat eine sehr interessante Untersuchung über die künstliche Hervorbringung der beiden Krystallformen der kohlensauren Kalkerde angestellt. Der Umstand, dass der Tropfstein in der Form des Kalkspaths anschiesst, während dagegen der Sprudelstein, welcher aus dem heissen Carlsbader Wasser abgesetzt wird, die Form des Arragonits besitzt, führte ihn zu der Vermuthung, dass hier, gleichwie bei mehreren anderen Salzen, beim Anschiessen der Temperatur-Unterschied die Ursache der ungleichen Krystallform sei. Beim Verdunsten einer Portion der Lösung des Bicarbonats der Kalkerde in Wasser bei gewöhnlicher Lufttemperatur, und

*) Sie ist ausserdem aufgenommen worden in dem Journal de Pharmacie, XXIII, 229; und in den Annalen der Pharmacie, XXIII, 132.

**) Poggend. Ann. XLII, 353.

einer anderen Portion davon im Wasserbade, bekam er aus der ersteren nur Kalkspath-Rhomboëder, und aus der letzteren war die Hauptmasse in der Form des Arragonits angeschossen, aber mit rhomboëdrischen Krystallen untermengt. Diese Krystalle sind jedoch mehrentheils so klein, dass die Unterscheidung derselben der Beihülfe des Vergrösserungsglases bedarf, welches nicht der Fall ist mit den Rhomboëdern, welche während einer sehr langsamen Abdunstung der Kohlensäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur gebildet werden. Das specif. Gewicht der letzteren war 2,718 bis 2,719, und das der ersteren 2,806 bis 2,836. Auch die Niederschläge der kohlensauren Kalkerde zeigen diese Verschiedenheiten. In der Kälte bekommt man einen formlosen Niederschlag, der die von Ehrenberg beschriebene Structur der formlosen Niederschläge im Allgemeinen hat, oder Ringe kleine Stäbchen bildend, und die Form ist, welche die Kreide besitzt; aber diese Form wird bald gewechselt, wenn nicht die Masse trocknet, bevor der Niederschlag zu schweren Körnern, von denen jedes Korn ein Rhomboëder ist, zusammenfällt. Der formlose Niederschlag hat dasselbe specif. Gewicht, wie diese. Fällt man dagegen eine heisse Lösung von Chlorcalcium mit einer ebenfalls heissen Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man einen lockeren Niederschlag, der gänzlich aus microscopischen Arragonit-Krystallen besteht, und welcher, schnell gewaschen und getrocknet, sich unverändert erhält, und ein specif. Gewicht = 2,909 besitzt. Bleibt er in der Flüssigkeit, so ist dieses den andern Tag auf 2,883 und, nach 8 bis 10 Tagen,

auf 2,72 gesunken, und er ist unter Beibehaltung der äusseren Form in jedem Krystallpartikelchen in ein Aggregat der rhomboëdrischen Form verwandelt. Bekanntlich zerfällt der Arragonit in Krystallen durch Erhitzen bis nahe zum Glühen, und dieses wird, für eine Umsetzung zu der rhomboëdrischen Form gehalten. Rose hat dies dadurch bewiesen, dass er davon das specif. Gewicht bestimmte, welches 2,709 ist.

Kohlensaure Talkerde in der Arragonitform.

Die kohlensauren Salze von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, welche in der Form des Arragonits anschiessen, haben nicht dahin gebracht werden können, in der Rhomboëderform anzuschiessen. Aber die kohlensaure Talkerde gibt die Arragonitform, und in grösseren krystallinischen Theilen, als die Kalkerde, wenn ihr Bicarbonat im Wasserbade verdunstet wird. Dieser Dimorphismus, so wie auch die Hervorbringung der wasserfreien neutralen kohlensauren Talkerde auf künstlichem Wege, waren vorher unbekannt.

Arsenigsaure Kalkerde.

Simon*) hat die arsenigsaure Kalkerde untersucht. Es existiren zwei Salze davon, von denen das eine ein neutrales, und das andere ein saures ist. Das erstere wird erhalten, wenn man Kalkwasser mit einer Lösung der arsenigen Säure fällt, ohne dass der ganze Gehalt der Kalkerde ausgeschieden wird. Es besteht aus $2\dot{C}a^{2}\ddot{A}s + 3\dot{H}$. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verwandelt sich in ein Gemisch von kohlensaurer Kalkerde und dem folgenden Salz. Dies wird erhalten, wenn man ein Alkali mit so viel arseni-

*) Poggend. Ann. XL, 417.

ger Säure sättigt, als es auflösen kann (Simon wandte Ammoniak an), und mit einem Kalksalz fällt. Es ist viel lockerer, verändert sich nicht in der Luft und besteht in wasserhaltigem Zustande aus $2\dot{\text{Ca}}\dddot{\text{As}}+\dot{\text{H}}$. Durch strenge Erhitzung werden beide unter Entwickelung von metallischem Arsenik in arseniksaure Kalkerde verwandelt. Simon nennt das letztere das neutrale, und das erstere das basische. Dies mag richtig sein, aber im Allgemeinen betrachtet man sie nicht so.

Schwefelsaure Talkerde.

Fritzsche*) hat gefunden, dass, wenn eine, bei gewöhnlicher Lufttemperatur fast gesättigte Auflösung der schwefelsauren Talkerde einer solchen Kälte ausgesetzt wird, dass sie gefriert, sich Krystalle von Salz absetzen, die, wenn sie schnell gebildet werden, emailweisse Aggregate von kleinen Krystallen sind, aber langsamer in grösseren Massen gebildet, fingerlang und durchsichtig werden. Nimmt man diese Krystalle heraus und setzt sie einer höheren Temperatur, als 0°, aus, so schmelzen sie theilweise und scheiden eine concentrirte Lösung des Salzes ab. Werden sie unter 0° getrocknet und dann erhitzt, so verlieren sie 64 Procent Wasser, was 12 Atome Krystallwasser ausmacht. Dieses Salz enthält sonst gewöhnlich 7 Atome. In seinem Verhalten in der Kälte gleicht es dem Kochsalz, welches auch Krystalle liefert, die über 0° Wasser abscheiden.

Arsenigsaure Talkerde.

Simon**) hat gefunden, dass glühende Talkerde die Dämpfe von arseniger Säure, wenn man sie dadurch treibt, absorbirt, ohne dass durch

*) Pharmaceut. Centralblatt, 1837, 483.

**) Poggend. Ann. XL, 436.

die Hitze, wie es bei der Kalkerde stattfindet Arsenik reducirt wird. Als arseniges Sulfid mit Heftigkeit durch glühende Talkerde getrieben wurde, bekam er eine leberbraune Masse von glänzendem Bruch, die ein Gemenge von arseniksaurer Talkerde und Magnesiumsulfarsenit gewesen zu sein scheint. Durch Erhitzen konnte sie entzündet werden und brannte dann mit glänzendem, weissem Licht und Zurücklassung von arseniksaurer Talkerde.

Metallsalze. Schwefelsaures Ceroxydul. Otto*) hat bemerkt, dass beim Erhitzen einer, bei gewöhnlicher Lufttemperatur gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul in Wasser bis zum Kochen sich kleine blassrothe Krystalle abscheiden, die beim Erkalten der Flüssigkeit allmälig wieder aufgelöst werden. Diese Krystalle bestehen aus 2 Atomen schwefelsaurem Ceroxydul und 3 Atomen Wasser. Mischt man dagegen Alkohol zu der kalten Lösung, oder giesst man den Alkohol oben auf dieselbe, so schiesst bei der allmälig erfolgenden Vermischung des Alkohols mit dem Wasser ein anderes, ebenfalls blassrothes Salz an, welches aus 1 Atom Salz mit 3 Atomen Wasser besteht. Das Wasser beträgt in dem ersteren 12,548 und in dem letzteren 22,298 Procent.

Schwefelsaures Zinkoxyd. Anthon**) fand in einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, die einige Zeit bei einer Temperatur unter 0° sich überlassen gewesen war, zwei Arten von Krystallen, von denen die eine gewöhnlicher Zinkvitriol mit 7 Atomen Krystallwasser war, die andere aber von undurchschei-

*) Poggend. Ann. XL, 404.

**) Journ. für pract. Chemie, XL, 404.

nenden Rhomboëdern ausgemacht wurde, die in der Wärme ihr Krystallwasser verloren, aber ihre Form behielten. Diese enthielten nur 27,81 Procent Krystallwasser, welches gerade die Hälfte von dem ist, was das gewöhnliche Salz enthält, so dass, wenn dieses aus 1 Atom Salz und 7 Atomen Krystallwasser besteht, das neue Salz aus 2 Atomen Salz und 7 Atomen Krystallwasser besteht. Hierbei ist es ein weniger gewöhnliches Verhalten, dass das in der Kälte angeschossene Salz weniger Wasser enthält. Den Gegensatz haben wir bei der mit diesem Salz isomorphen schwefelsauren Talkerde gesehen.

Arsenigsaures Eisenoxyd.

Simon *) hat das arsenigsaure Eisenoxyd untersucht. Es fällt mit gelbbrauner Farbe nieder, und trocknet zu einer dunklen glänzenden Masse ein. Es enthält chemisch gebundenes Wasser und gibt beim Erhitzen zuerst dieses und hierauf arsenige Säure aus mit Zurücklassung von arsenikfreiem Eisenoxyd. Enthielt es Ammoniak, so ist der Rückstand Eisenoxyd-Oxydul, und das Sublimat enthält ein wenig metallisches Arsenik.

Arsenigsaures Bleioxyd.

Er fand ferner **), dass, wenn arsenige Säure in Dampfform über glühendes Bleioxyd geleitet wird, sie mit Heftigkeit absorbirt wird, und die Masse in glühendem Fluss kommt. In dem Verbindungs-Augenblick scheint eine sehr kleine Menge Arseniksäure gebildet zu werden, wobei ein wenig Arsenik oder Blei reducirt wird, je nachdem das eine oder das andere überschüssig war, aber aus der gebildeten Verbindung wird weiter

*) Poggend. Ann. XL, 441.
**) Poggend. Ann. XL, 435.

kein Arsenik sublimirt, selbst nicht in der stärksten Hitze. Es ist schwefelgelb, emailartig und leicht-schmelzbar.

Antimonsaures Bleioxyd.

Brunner*) hat durch analytische Versuche ausgemittelt, dass das so genannte Neapelgelb nichts anderes ist, als antimonsaures Bleioxyd. Vorzüglich schön wird es erhalten, wenn man es aus Materialien bereitet, die frei von anderen Metallen sind. Er bereitet es aus 1 Theil mehrere Male umkrystallisirten weinsauren Antimonoxydkali's und 2 Theilen Eisen- und Kupfer-freien salpetersauren Bleioxyds, die genau vermischt und dann mit 4 Theilen Kochsalz versetzt, und ebenfalls sorgfältig und gleichförmig mit der Masse gemengt werden. Dann calcinirt man das Gemenge in einem hessischen Tiegel 2 Stunden lang in gelinder Hitze, so dass die Masse am Ende in Fluss geräth. Zu starke Hitze liefert ein schlechtes Product. Nach dem Erkalten fällt die Masse leicht heraus, wenn man aussen auf den umgekehrten Tiegel klopft. Die oberste Lage ist geschmolzenes Kochsalz. Dieses ist in der Absicht zugesetzt worden, um eine zu heftige und reducirende Einwirkung der Kohle der Weinsäure zu vermeiden. Dann wird die Masse zerstossen und das Kochsalz daraus ausgelaugt. Das zurückbleibende Neapelgelb hat nach ungleicher Temperatur bei der Bereitung einige Verschiedenheit in dem Farbenton, aber stets eine schöne Farbe.

Zerstossene und mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Salpeter und 3 Theilen Kochsalz calcinirte Buchdruckerlettern

*) Journ. für pract. Chemie, X, 196.

liefern auch ein anwendbares, aber schlechteres Product.

Ohne Zweifel beruht die Schönheit der Farbe auf einem gewissen Sättigungsgrad, der noch nicht ausgemittelt worden ist. Dass die Verbindung eine basische ist, sieht man aus den Verhältnissen, und, wenn einer der Sättigungsgrade die schönste Farbe besitzt, so kann er, auch bei den reinsten Materialien, von einem anderen eingemischten Sättigungsgrade verdorben werden.

Doppelsalz von Zinnchlorid mit Zinnjodür.

Kane *) hat wie beim Chlorjod erwähnt wurde, gefunden, dass Zinnchlorür mit Chlorjod = ICl versetzt, sich damit verbindet, wobei anfänglich ein wenig Jod abgeschieden, dann aber wieder aufgelöst wird. Das Salz schiesst in glänzenden, orangegefärbten Prismen an, die aus $SnI + 2SnCl^2$ bestehen.

Basisches Chlorwismuth.

Jacquelin **) hat das basische Chlorwismuth analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Wismuth	79,95	3	80,54
Chlor .	13,45	2	13,40
Sauerstoff	6,60	2	6,06,

es ist also $= BiCl + 2\dot{B}i$. Jacquelin glaubt jedoch, dass das Atomgewicht des Wismuths ½ Mal höher angenommen werden müsse, und dass das Wismuthoxyd $= \dddot{B}i$ sei ***).

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 251.

**) Annal. de Ch. et de Phys. LXVI, 113.

***) Die Gründe, auf welche Jacquelin sich stützt, dass das Wismuthoxyd als $\dddot{B}i$ betrachtet werden müsse und dass das Atomgewicht des Wismuth das früher angenommene, nemlich = 1330,3 sei, sind, ausser der Zusammensetzung der Doppelsalze, die nach dieser Zusammensetzungsformel

Doppelte Chlorwismuthsalze.

Er hat gefunden, dass das Chlorwismuth sich mit Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium zu krystallisirenden Salzen verbindet, die erhalten werden, wenn man Chlorwismuth und die alkalischen Chlorüre in Salzsäure auflöst und die Lösung verbunstet, bis das Salz sich abzusetzen anfängt, worauf das Doppelsalz beim Erkalten anschiesst. Die Salze von Kalium und Ammonium schiessen in Dodecaëdern, mit einem regulären Prisma zur Basis, an. Das Natriumsalz schiesst in sehr gestreiften Prismen an, die etwas zerfliesslich sind, so dass sie ihrer Form nach nicht genauer bestimmt werden können. Diese Salze bestehen aus 2 Atomen des alkalischen Chlorürs und 3 Atomen Chlorwismuth. Die Formel des Kaliumsalzes würde demnach $= 2K€l + 3Bi€l$ sein. Das Kaliumsalz enthält 2, und das Natriumsalz 3 Atome Krystallwasser, aber das Ammoniumsalz enthielt kein Wasser. Wenn dessen ungeachtet das Kalium- und Ammoniumsalz isomorph ausgefallen zu sein scheinen, so wirft dies einen

---

für das Oxyd, wenn R das alkalische Radical bedeutet, $R€l + Bi€l^3$ wird, nach welcher Formel er auch die Chlorantimon-Doppelsalze zusammengesetzt gefunden hat, dass er ebenfalls die Beobachtung gemacht zu haben glaubt, dass das von Stromeyer entdeckte Superoxyd (Jahresb. 1834, S. 110) Kali enthalte, und aus 89,86 Wismuthoxyd, 3,28 Sauerstoff, 4,63 Kali und 2,22 Wasser bestehe, was er, unter Berechnung des Atomgewichts des Wismuths zu 1330,3, der Formel $\dot{K}\ddot{B}i + 2\frac{1}{2}\dot{H}$ entsprechend berechnet. Dieses, so wie auch noch ein Paar andere Verbindungen des Wismuths in höheren Sättigungsgraden mit Kali, die ich hier nicht anführe, verdienen zum Gegenstande einer genaueren Untersuchung gemacht zu werden.

Zweifel auf die Richtigkeit der Analysen dieser Salze, in denen jedoch die gefundenen Zahlen mit der Rechnung recht wohl übereinstimmen, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Kaliumsalz		Natriumsalz		Ammoniumsalz.	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Wismuth . . .	41,70	42,20	43,5	43,4	49,77	49,9
Alkalisches Metall	15,22	15,54	9,8	9,4	8,33	8,5
Chlor	34,84	35,10	35,8	36,1	41,89	41,5.
Wasser . . .	8,24	7,16	10,9	11,1		

Quecksilbersalze in chemischer Verbindung mit Phosphorquecksilber.

H. Rose *) hat eine Verbindung von Phosphorquecksilber mit Quecksilbersalzen entdeckt, die erhalten wird, wenn man Phosphorwasserstoff in die Auflösung der letzteren leitet. Der Phosphorwasserstoff reducirt einen bestimmten Theil des Quecksilbergehalts zu Hg^3P^2, und dieses verbindet sich mit dem anderen Theil des Salzes. Ein Ueberschuss von Phosphorwasserstoff, der eingeleitet wird zersetzt darauf die Verbindung nicht. Mit den neutralen Haloidsalzen des Quecksilbers vereinigt sich das Phosphorquecksilber, aber nicht mit dessen neutralen Sauerstoffsalzen, sondern es wird von der Säure des neutralen Salzes eine Portion frei in der Lösung, und das mit dem Phosphorquecksilber vereinigte Salz ist basisch.

Die *Quecksilberchlorid-Verbindung* bekommt man, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine Lösung von Sublimat in Wasser oder Alkohol geleitet wird; es wird sogleich absorbirt und der Niederschlag ist gelb. Anfänglich ist er schwärzlich, aber dies verschwindet bald. Die Flüssigkeit wird von Salzsäure sauer, und man wass

*) Poggend. Ann. XL, 75.

den Zutritt der Luft zu der Flüssigkeit verhindern, wodurch sonst leicht eine geringe Einmischung von phosphorsaurem oder phosphorigsaurem Salz entstehen kann. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, schnell ausgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Er ist dann schwarzgelb, erträgt keine Wärme, wodurch leicht Salzsäure, phosphorsaures Quecksilber und metallisches Quecksilber darin gebildet werden. Dies geht, wenn er mit kochendem Wasser übergossen und in dieser Temperatur erhalten wird, sehr schnell bis dahin, dass man laufendes Quecksilber bekommt und die Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure enthält. Auch die Feuchtigkeit der Luft übt, wiewohl langsam, denselben Einfluss aus. Er muss daher in völlig trockner Luft verwahrt werden. Kalihydrat übt augenblicklich dieselbe zersetzende Wirkung aus, und die Säuren werden dann von dem Alkali gesättigt. Salpetersäure oxydirt den Phosphor und lässt Quecksilberchlorür zurück.

Bei der trocknen Destillation liefert er Salzsäure und Quecksilber, und eine nicht geschmolzene, d. h. wasserfreie Phosphorsäure bleibt zurück. Die Verbindung besteht aus:

$$Hg^3P^2 = 43{,}40$$
$$HgCl = 53{,}10$$
$$\dot{H} = 3{,}50,$$

und diese Zusammensetzung wird durch $Hg^3P^2 + 3HgCl + \dot{H}$ ausgedrückt.

Mit *Quecksilberbromid* wird eine ähnliche Verbindung erhalten, deren Farbe sich ins Braune zieht.

Die Verbindung mit *schwefelsaurem Quecksilberoxyd* wird auf gleiche Weise gebildet. An-

fangs ist der Niederschlag gelb, wird aber bald weiss. Beim Trocknen im luftleeren Raum wird er gelb, aber heller als die Chloridverbindung. In der Luft nimmt er wieder Wasser auf und wird weiss. Bei der trocknen Destillation liefert er schweflige Säure und Quecksilber, und lässt Phosphorsäure und Schwefelsäure zurück. Er besteht aus:

$$Hg^3P^2 = 31{,}56$$
$$\dot{Hg}^3\dddot{S}^2 = 65{,}41$$
$$\dot{H} \quad = \;\; 3{,}03,$$

der Formel $Hg^3P^2 + 2\dot{Hg}^3\dddot{S}^2 + 4\dot{H}$ entsprechend.

Die Verbindung mit *salpetersaurem Quecksilberoxyd* gleicht im Ansehen der vorhergehenden. Sie ist zuerst gelb und wird darauf weiss. Beim Trocknen im luftleeren Raum wird sie gelb, aber an der Luft wieder weiss. In trockner Gestalt detonirt sie äusserst heftig so wohl durch den Schlag, wie durch Erhitzung; sie explodirt sogar mit Chlorgas, aber nicht wenn sie mit Wasser vermischt ist. Sie besteht aus:

$$Hg^3P^2 = 29{,}06$$
$$\dot{Hg}^2\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}} = 70{,}94,$$

der Formel $Hg^3P^2 + 3\dot{Hg}^2\overset{\cdot\cdot}{\dddot{N}}$ entsprechend.

Mit *salpetersaurem Quecksilberoxydul* entsteht zwar auch eine entsprechende Verbindung, aber diese, welche sogleich schwarz ist, scheint sich von Anfang ihrer Existenz an in die vorhergehende Verbindung und in metallisches Quecksilber umzusetzen.

Quecksilberchlorid mit Jod.

Lassaigne*) hat gefunden, dass, wenn man

*) Annal. de Ch. et de Phys. LXIII, 106.

zu einer Auflösung von Jod in Alkohol eine Lösung von Sublimat tropft, allmälig die Farbe verschwindet und das Jod sich dann mit dem Quecksilbersalz in chemischer Verbindung befindet. Wird die Lösung zur Krystallisation verdunstet, so schiessen beim Erkalten seideglänzende, farblose Nadeln an, die sublimirt werden *können.* Lassaigne hat diese analysirt und 97,88 Quecksilberchlorid und 2,12 Jod, der Formel $I + 20HgCl$ entsprechend gefunden. Diese Zusammensetzung ist nicht wahrscheinlich. Vermuthlich ist in der spirituösen Flüssigkeit ein wenig Aethylchlorür gebildet und Jod mit Quecksilber in Verbindung getreten, aber das Doppelsalz mit dem Chlorid in dem analysirten Salz mit einem grossen Ueberschuss von Sublimat vermischt gewesen.

Quecksilberchlorid mit Antimonsulfid. (*Sulphur auratum antimonii.*)

Pagenstecher *) hat gezeigt, dass, wenn Quecksilberchlorid mit Antimonsulfid ($\overset{\prime\prime\prime}{S}b$) zusammengerieben und der Luft ausgesetzt wird, das Gemenge Feuchtigkeit absorbirt, sich Antimonchlorid bildet und das Antimonsulfid ein Gemenge von Schwefel mit Quecksilberchlorid zurücklässt. Dasselbe geht auch unter Wasser vor, aber das Antimonchlorid wird dann zersetzt in Oxyd, welches mit dem Schwefel zurückbleibt, in Calomel und Salzsäure, die in der Flüssigkeit enthalten ist.

Quecksilberchlorid mit Aether.

Lassaigne **) hat über die Ausziehbarkeit des Quecksilberchlorids aus seinen Lösungen in Wasser durch Aether einige Versuche angestellt und gezeigt, dass die Menge, welche der Aether auszieht, relativ zu der, welche zurückbleibt, um so geringer wird,

*) Buchners Repert. Z. R. XII, 25.
**) Journ. de Chem. Med. 1837, 122. 220.

je schwächer die Lösung ist, so dass, wenn 5 Theile Chlorid in 100 Theilen Wasser aufgelöst werden und man die Lösung mit einem gleichen Volum Aether schüttelt, der Aether 3½ Theile auszieht und 1½ Theil zurücklässt; aber von diesem Rückstand zieht ein gleiches Volum neuen Aethers nur ½ Theil aus und lässt 1 Theil zurück, und darunter wird es noch weniger. Orfila, der diese Methode zur Erkennung von Sublimat bei medicolegalen Untersuchungen empfiehlt, bemerkt dabei, dass sie die einzig sichere Methode sei, um zu entscheiden, ob der bei einer solchen Untersuchung gefundene Quecksilbergehalt in Gestalt von Chlorid oder eines anderen weniger giftigen Salzes vorhanden gewesen sei.

Lösliches Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Quecksilberoxyd.

Piria *) hat gezeigt, dass phosphorsaures Natron in Auflösung mit neutralem phosphorsaurem Quecksilberoxyd gekocht, einen Theil des Quecksilbersalzes zersetzt, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, und nebst der Säure des abgeschiedenen Theils einen andern Theil auflöst zu einem löslichen Doppelsalz.

Borsaures Quecksilberoxyd.

Gossmann **) hat verschiedene Versuche angestellt, um Borsäure mit den beiden Oxyden des Quecksilbers zu verbinden, die alle so ausgefallen sind, dass die Borsäure sich nicht mit diesen Basen zu verbinden scheint. Er kochte Borsäure mit Quecksilberoxyd, und in der Lösung befand sich dann nicht mehr Quecksilberoxyd, als der Löslichkeit desselben in Wasser zugeschrieben werden kann. Der Rückstand scheint jedoch nicht

*) Pharm. Centralblatt, 1837, 584.

**) Buchners Repert. Z. R. X, 310.

auf Borsäure untersucht worden zu sein. Eben so hat er auch nicht versucht, das Quecksilberoxyd auf trocknem Wege mit wasserhaltiger Borsäure zu behandeln. (Es muss jedoch erinnert werden, dass Borsäure, mit Quecksilberoxyd zusammengeschmolzen, eine in der Wärme graugelbe, schwerflüssige, nach dem Erkalten porcellanartige Verbindung liefert, aus der durch Glühen das Quecksilberoxyd nicht abgeschieden wird. Wasser zersetzt das Salz und nimmt sehr wenig Oxyd mit der Borsäure auf. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird, wenn man es mit einer Lösung von borsaurem Ammoniak in Wasser mischt und damit verdunstet bis zur Trockne, was ein Paar Mal wiederholt werden muss, in eine weisse, sich ins Gelbgraue ziehende Masse verwandelt, die eine Amidverbindung zu sein scheint, weil sie nicht durch kaustisches Kali zersetzt wird.) Bei allen Versuchen, die Salze der beiden Oxyde vom Quecksilber mit borsaurem Alkali zu zersetzen, entstanden nur basische Salze mit der eignen Säure des Salzes, und das borsaure Salz kam auf einem höheren Sättigungsgrad mit Borsäure. Hieraus schliesst er auf einen Mangel an Verwandtschaft zwischen Borsäure und den Oxyden des Quecksilbers.

Arseniksaures Quecksilberoxydul.

Simon *) hat die Verbindung der Arseniksäure mit Quecksilberoxydul studirt. Man bekommt sie, wenn eine saure Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Arseniksäure oder einem arseniksauren Salz vermischt wird. Der Niederschlag, welcher anfangs weiss oder weissgelb ist, wird am Ende pommeranzen-

*) Poggend. Ann. XLI, 424.

roth und nach dem Waschen und Trocknen rothbraun. Er ist nach Simon's Analyse aus $Hg^2\ddot{\ddot{A}}s + \dot{H}$ zusammengesetzt, in Wasser, Alkohol und Essigsäure unauflöslich, in Salpetersäure auflöslich. Salzsäure verwandelt ihn in Quecksilberchlorür, während sich die Arseniksäure in der Flüssigkeit auflöst. Bei der trocknen Destillation liefert er Quecksilber und Wasser, und lässt arseniksaures Quecksilberoxyd zurück.

Wird das noch feuchte Salz mit einer Lösung von Arseniksäure übergossen und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so wird es allmälig weiss, und Wasser lässt beim Ausziehen der überschüssigen Säure ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches *zweifach-arseniksaures Quecksilberoxydul*, $\dot{Hg}\ddot{\ddot{A}}s$, ist. Dieses enthält kein chemisch gebundenes Wasser, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Von Salpetersäure wird es aufgelöst und liefert mit Salzsäure Calomel. Die verdünnten Hydrate der Alkalien verwandeln es in das vorhergehende Salz.

Doppelsalz davon mit basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Sättigt man eine warme Lösung von arseniksaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure mit genau der Menge von Ammoniak, die bis zum Beginn eines Niederschlags erfordert wird, so schiessen daraus beim Erkalten oder doch nach Concentrirung der Lösung in der Wärme und neuer Abkühlung kleine gelbe Warzen an. Dieses Salz enthält kein Wasser und besteht aus $2\dot{Hg}^2\ddot{\ddot{N}} + 3\dot{Hg}^2\ddot{\ddot{A}}s$. Es ist hellgelb. Die Warzen bestehen aus zusammen gewachsenen Nadeln. In Wasser und Essigsäure ist es unlöslich, aber auflöslich in Salpetersäure. Wenn man den Nieder-

schlag von arseniksaurem Quecksilberoxydul macht, so ist er im ersten Augenblick weiss, wird aber dann pommeranzenroth. Der weisse, welcher zuerst niederfällt, ist dieses Doppelsalz, welches darauf durch mehr hinzukommende Arseniksäure zersetzt wird.

Arsenigsaures Silberoxyd.

Simon *) hat gefunden, dass das gelbe arsenigsaure Silberoxyd leicht schwarz wird. Bei der trocknen Destillation gibt es Wasser und arsenige Säure aus, und lässt ein Gemenge von arseniksaurem Silberoxyd und metallischem Silber zurück, die durch sehr verdünnte Salpetersäure getrennt werden können, welche das erstere auflöst und das letztere zurücklässt. Einige Versuche, Gemenge von Arseniksäure und arseniger Säure durch das Silberoxydsalz zu entdecken, scheinen Aufmerksamkeit zu verdienen.

Zweifach-chromsaures Silberoxyd.

Warrington **) hat gefunden, dass reines Silberblech sich in einer mit Schwefelsäure gemischten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali bald mit zweifach-chromsaurem Silberoxyd überkleidet, bis in der Lösung nur noch schwefelsaures Chromoxyd-Kali übrig ist. Die Krystalle sind carmoïsinrothe rhomboïdale Tafeln, oft sechseitig durch Abstumpfung von zwei entgegengesetzten Winkeln. Sie sind etwas in Wasser löslich, welches davon eine bernsteingelbe Farbe bekommt. Ein Theil wird aus der Lösung unverändert wieder erhalten, ein anderer Theil wird in neutrales Salz verwandelt, während ein saureres Salz in der Flüssigkeit bleibt. Das durch doppelte Zer-

*) Poggend. Ann. XL, 439 und 440.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 489.

setzung erhaltene Bichromat bildet einen rothen krystallinischen Niederschlag.

Farbenloses Platinsalz.

Liebig *) gibt an, dass er auf folgende Weise ein farbenloses Platinsalz erhalten habe: Man sättigt eine Lösung von Platinchlorid in Wasser mit schwefligsaurem Gas und lässt sie in einer verkorkten Flasche stehen. Ihre Farbe geht dann allmälig aus der gelben in eine tief dunkelbraune. Wird sie dann bis zum Kochen erhitzt, so wird sie farbenlos. Diese Entfärbung findet auch ohne Erhitzung statt, aber erst nach einiger Zeit. Vermischt man dann die Flüssigkeit mit Ammoniak, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis Alkohol zugesetzt wird, welcher daraus ein farbenloses, krystallinisches, in Wasser lösliches Salz fällt. Die Lösung dieses Salzes in Wasser wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, es enthält also Chlor. Aber von kaustischen Alkalien wird es nicht gefällt, auch nicht von Schwefelalkali, wenn nicht erst eine Säure zugesetzt wird, die Schwefelplatin ausfällt. Liebig hat seine Zusammensetzung nicht weiter untersucht, aber er vermuthet, dass es eine Verbindung von Platin mit weniger Chlor, als in dem Chlorür, enthalten könne. Offenbar verdient es eine genauere Untersuchung. Schon Vauquelin hat farbloser Salze von Platin und Iridium erwähnt, und ich erhielt einmal ein farbloses Platinsalz in langen Krystallnadeln, welches ich nicht wieder von Neuem hervorbringen konnte, als ich mir es zur Untersuchung in grösserer Menge verschaffen wollte.

---

*) Annal. der Pharmacie, XXIII, 23.

Doppelsalze von Chlorantimon.

Jacquelin *) hat einige Verbindungen von Chlorantimon mit anderen Chlorüren untersucht. Sie werden erhalten, wenn man, zu gleichen Atomgewichten, Antimonchlorid mit anderen Chlorüren oder Chloriden vermischt, sie bis zur Sättigung in Salzsäure auflöst, und krystallisiren lässt.

Kalium-Antimonchlorid krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen und besteht aus $2KCl$ $SbCl^3$. *Ammonium-Antimonchlorid* krystallisirt in Dodecaëdern, mit einem regulären sechsseitigen Prisma zur Basis, und besteht aus $2NH^4Cl + SbCl^3$.

Wolfram und Molybdän mit Salzbildern und Sauerstoff.

Bekanntlich bildet das Wolfram mit dem Chlor zwei Verbindungen von sehr ungleichen äusseren Eigenschaften, die aber beide durch Wasser in Wolframsäure und Salzsäure verwandelt werden. Man vermuthete daher, sie seien isomerisch. **Rose** **) hat nun gezeigt, dass dem nicht so ist. Die rothe, flüchtige, krystallinische Verbindung, welche beim Erhitzen von metallischem Wolfram in Chlorgas entsteht, ist reines Superchlorid; aber die farblose Verbindung, die der Borsäure ähnliche Schuppen bildet, und die beim Erhitzen von Wolframoxyd in Chlorgas erhalten wird, ist ganz so, wie die rothe Verbindung des Chlors mit Chrom, zusammengesetzt, nemlich aus 2 Atomen Wolframsäure und 1 Atom Wolframsuperchlorid $= WCl^3 + 2\dddot{W}$. Die auf gleiche Weise dargestellte Molybdänverbindung besteht nach **Rose's** Versuchen ebenfalls aus $MoCl^3 + 2\dddot{Mo}$, und das isolirte Molybdänsuperchlorid ist noch nicht dargestellt wor-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 128.

**) Poggend. Ann. XL, 395.

den, weil das metallische Molybdän mit Chlor zur $MoCl^2$ gibt.

Bonnet *) hat eine Bromverbindung mit Wolfram hervorgebracht, die nach seinen Versuchen aus 1 Atom Wolframsäure und 2 Atomen Wolframsuperbromid, und eine andere, die aus $\dddot{W}\ddot{W} + 2WBr^5$ bestehen soll, in welcher letzteren also das erste Glied das blaue Wolframoxyd wäre. Sie wurden erhalten, als Bromgas über ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und Kohle geleitet wurde, die erstere bei niederer und die letztere bei höherer Temperatur. Auf gleiche Weise, d. h. mit Kohle und Wolframsäure, brachte er mit Chlor eine Verbindung von $\dddot{W} + 2WCl^5$ hervor. Diese neuen Körper sind noch nicht beschrieben und auch die Art ihrer Analyse noch nicht angegeben worden.

Chemische Analyse unorganischer Körper. Reduction des Schwefelarseniks bei gerichtlichen Untersuchungen.

Runge **) empfiehlt zur Reduction von Schwefelarsenik die Anwendung von Kohlensplitter, die in essigsaures Silberoxyd getaucht, getrocknet und geglüht worden sind. Die Methode hat einen grossen Fehler. Es wird Silber-Sulfarseniat gebildet, welches durch Glühen nicht zersetzt wird, und man bekommt nicht mehr Arsenik, als das Silber frei macht, um sich mit Schwefel zu verbinden. Zu meinen ersten Versuchen über diesen Gegenstand, gehörte auch der, dass ich Schwefelarsenik in Dampfform über Blattsilber leitete, wobei sich der Verlust an Arsenik sogleich zeigte. War der Silbergehalt zu gross, so blieb auch das Arsenik im Silber zurück.

---

*) Journ. für pract. Chemie, X, 206.

**) Poggend. Ann. XLII, 163.

Simon *) gibt folgende Methode an, Arsenik in einem Niederschlag von Schwefelantimon zu entdecken. Man oxydirt den Niederschlag mit Salpeter, löst in Wasser, sättigt mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss, mischt salpetersaures Silberoxyd hinzu und hierauf allmälig sehr wenig Ammoniak, wodurch, wenn Arseniksäure vorhanden ist, arseniksaures Silberoxyd mit brauner Farbe abgeschieden wird. Weniger, als 1/20 Schwefelarsenik in der Masse, gibt diese Probe nicht an. Viel einfacher und ohne Vergleich empfindlicher ist es, kohlensaures Natron zuzumischen und vor dem Löthrohr zu behandeln, wo der Arsenikgeruch sogleich auch ein Tausend*theil* zu erkennen gibt. Noch ist keine Reinigungs-Methode des Antimons von Arsenik angegeben worden, die so absolut ist, dass nicht das Antimon bei der ersten Einwirkung der Löthrohrflamme den Arsenikgeruch gäbe. Dieser verschwindet jedoch nach kurzem Blasen, wenn der Arsenikgehalt äusserst gering ist. Es scheint dies ein Wink zu sein, dass man als letzte Reinigungs-Operation zur Austreibung der letzten Spuren dieser so hartnäckig anhängenden Einmischung vielleicht starke Hitze anwenden könne.

Simon **) hat gefunden, dass die von ihm vorgeschlagene Methode, das Schwefelarsenik mit Kalkerde ohne Kohle zu reduciren, nicht den ganzen Arsenikgehalt liefert, sondern dass arsenigsaure Kalkerde mit dem Schwefelcalcium zurückbleibt.

---

*) Poggend. Ann. XL, 415.

**) Poggend. Ann. XL, 411.

Ich habe bereits oben, S. 136, der Unsicherheit erwähnt, welche die im vorigen Jahresbericht, S. 191, angeführte Marsh'sche Arsenikprobe dadurch hat, dass Antimon dieselben Reactionen gibt, wie das Arsenik. Wenn inzwischen, wie es wohl meistens der Fall ist, nicht zugleich Antimon vorhanden ist, so ist sie als ein höchst empfindliches Reactionsmittel vollkommen anwendbar. Liebig*) hat eine Methode vorgeschlagen, sie auch auf Schwefelarsenik anzuwenden; man löst dasselbe in kaustischem Kali, das man in einigem Ueberschuss zusetzt, und fällt darauf den Schwefelgehalt vorsichtig mit essigsaurem Bleioxyd aus. Das Kali hält die arsenige Säure zurück und löst auch den hinzugekommenen Ueberschuss von Bleioxyd, der zur Bildung von Schwefelblei nicht verbraucht wurde, auf. Die Flüssigkeit wird, ohne filtrirt zu werden, mit Schwefelsäure sauer gemacht, dann Zink hineingestellt und das Gas durch ein glühendes, leeres oder Kupfer enthaltendes Rohr geleitet. Hierbei kann jedoch die Bemerkung gemacht werden, dass, wenn Schwefelarsenik in Kali aufgelöst wird, arsenigsaures Kali und Kalium-Sulfarsenit entstehen. Das letztere wird von dem Bleisalz zersetzt, und sein Arsenikgehalt fällt mit dem Schwefelblei nieder; so dass bei dieser Probe, gleichwie bei der von Simon mit Kalkerde, nur der Theil des Arseniks, welcher zur Bildung des Schwefelsalzes aus der Schwefelverbindung ausgeht, die Reaction veranlasst. Wenn die Probe nicht gar zu klein ist, so kann diess jedoch hinreichend sein, um nicht

*) Annal. der Pharmacie, XXIII, 226.

zweideutig zu bleiben. — **Liebig** hat noch eine andere Probe angegeben, das Arsenik aus Schwefelarsenik aus zu ziehen, die in Folgendem besteht: Das Schwefelarsenik wird in einem Ueberschuss von Kalihydrat aufgelöst, zu dieser Lösung tropfenweise eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit durch Essigsäure keine gelbliche Trübung mehr gibt, und dann filtrirt. (Hierbei muss jedoch hinzugefügt werden, dass, wenn nicht auch Silberoxyd ausgefällt und die Lösung damit digerirt wird, das Schwefelsilber noch 1 Atom Schwefelarsenik auf 6 Atome Schwefelsilber enthält, nach den Versuchen, die ich hierüber schon längst publicirt habe*). Aber auf diese Weise behält man den ganzen Arsenikgehalt als arsenige Säure in der Flüssigkeit, die, nach Uebersättigung mit Salzsäure und Wegkochen der Kohlensäure, mit Kalkwasser gefällt werden kann, worauf man das Kalksalz auf die gewöhnliche Weise behandelt.

Bestimmung des Kobaltgehalts in Speisen.

Scheerer**) gibt folgende Methode an, die Menge des Kobalts in der Speise zu bestimmen. Die Masse wird mit Salpetersäure oxydirt und diese darauf gegen Schwefelsäure vertauscht. Die Lösung wird mit Kalihydrat so weit gefällt, dass nur noch wenig Eisenoxyd darin zurückbleibt, dann mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Dadurch wird das Eisenoxyd gefällt und mit diesem die Arseniksäure. Salpetersäure darf aus dem Grunde nicht zugegen sein, weil sich ihr gefälltes

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1821, 124.

**) Poggend. Ann. XLII, 104.

basisches Salz beim Waschen wieder auflöst. Das Kobaltoxydul wird mit kaustischem Kali gefällt, wohl ausgewaschen, dann mit einer gewogenen Menge geschmolzenen zweifach phosphorsauren Natrons vermischt und damit zusammengeschmolzen; was dies an Gewicht zunimmt, ist nun Kobaltoxydul, frei von Ueberschuss an Sauerstoff.

Bestimmung der Vergiftung mit Schwefelsäure in gerichtlichen Fällen.

Simon*) hat den Fall bearbeitet, wo eine Vergiftung mit concentrirter Schwefelsäure den Tod verursacht hat, und das Urtheil durch die Gegenwart von schwefelsauren Salzen als unsicher betrachtet werden kann. Ich verweise auf seine Abhandlung, zumal dieser Fall mir zu denen zu gehören scheint, die niemals vorkommen.

Entdeckung kleiner Mengen von Chlor in Brom- und Jodkalium oder -Natrium.

Die im Handel vorkommenden Praeparate von Jod und Brom mit Kalium und Natrium enthalten oft kleine Mengen der entsprechenden Chlorverbindungen, die darin schwer zu entdecken sind. H. Rose**) hat dafür folgende Vorschrift gegeben:

Das Bromkalium oder Bromnatrium, das geprüft werden soll, wird in sehr geringer Menge ganz wasserfrei mit einem Ueberschuss von zweifach-chromsaurem Kali vermischt, in einer kleinen tubulirten Retorte mit concentrirter oder besser rauchender Schwefelsäure übergossen und destillirt, wobei das Uebergehende in einer Vorlage, die kaustisches Ammoniak enthält, aufgefangen wird. Der Chlorgehalt veranlasst die Bildung von chromsaurem Chromchlorid, welches mit dem Bromgase übergeht, und, wenn es von dem Ammoniak absorbirt wird, die Flüssigkeit

*) Poggend. Ann. XLI, 643.

**) Poggend. Ann. XL, 632.

gelb färbt von chromsaurem Ammoniak. Wird die Flüssigkeit nicht gelb, so muss sie doch eingetrocknet und das Salz vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz geprüft werden, wodurch sich ein Chromgehalt offenbart, der nicht hinreichend war, die Flüssigkeit zu färben.

Der Chlorgehalt in Jodpraeparaten wird durch Fällung mit Silbersalz und Behandlung des Niederschlags mit kaustischem Ammoniak entdeckt. Wird das Ammoniak dann mit Salpetersäure übersättigt, so fällt das Chlorsilber weiss und käsig nieder. Wenn das Praeparat kein Chlor oder nur eine Spur davon enthielt, so wird die Flüssigkeit dabei nur opalisirend von der geringen Menge Jodsilber, die das Ammoniak auflöst.

Sarphati*) gibt folgende Methode an, um das Jod quantitativ im Kochsalz zu bestimmen. Man digerirt Salzsäure, Kupferchlorid und Kupfer mit einander, bis die Lösung farblos wird. Diese concentrirte Lösung wird mit 12 Theilen luftfreien Wassers und so viel Salzsäure vermischt, als zur Lösung des gefällten Chlorürs nöthig ist. Hierin wird das jodhaltige Salz entweder aufgelöst oder in concentrirter Lösung beigemischt. Das Kupferjodür ist in dieser Flüssigkeit unlöslich und wird ausgefällt. Diese Probe gibt noch $1/_{17000}$ Jod an. Sarphati hat sie zur Entdeckung von Jod in der Asche von Seepflanzen angewandt.

Instrumente. Abich**) hat zwei Instrumente zur Aufsammlung der aus Vulkanen und Fumarolen ausströ-

*) Buchner's Repert. z. R. IX, 309.
**) Poggend. Ann. XLII, 167.

menden Gase, und Zenneck*) hat ein Verpuffungs-Instrument von Metall beschrieben. Die ersteren betreffen einen zu speciellen Fall, um hier angeführt werden zu müssen, und das letztere ist ohne Zeichnung nicht zu verstehen. — Dasselbe gilt auch von den von ihm (am angef. O.) beschriebenen Apparaten, zur Entwickelung kleiner Mengen von Wasserstoffgas, zur Absorption von Gasen, u. s. w.

Mohr**) hat Schablonen zum Schneiden der Filtra beschrieben. Gewöhnlich schneidet man die Filtra nach einer kreisförmigen Scheibe von passender Grösse. Dabei bekommt man sie selten völlig rund, namentlich wenn viele auf einmal geschnitten werden. Mohr lässt aus weissem Blech einen 1/4 Kreis ausschneiden, dessen beide gerade Seiten aufstehende Ränder von 1 bis 2 Linien haben. Ein flaches Stück Blech, ebenfalls 1/4 Kreis, jedoch von etwas geringerem Halbmesser, als die vorhergenannte Schablone, wird dazu angefertigt. Nachdem nun das Papier geschnitten ist, werden die einzelnen Blätter durch doppeltes Umlegen in einen rechten Winkel gefalzt, und dieser Winkel in die aufstehenden Ränder der ersten Schablone eingelegt, die zweite darauf gedrückt, und nun mit einer Scheere rund herum das Ueberstehende abgeschnitten. Hierdurch werden die Ränder im gefalzten Zustand geschnitten, und mit einem so gleichen Schnitt, wie der Schnitt eines gebundnen Buchs. Man hat für jede Grösse eine eigene Schablone. Es

Filtra.

*) Journ. für pract. Chemie, X, 385.

**) Annal. der Pharmacie, XXI, 91.

ist zwar nichts sehr Wichtiges, wenn ein Filtrum nicht vollkommen rund ist, oder ob es zum Verbrennen zu Asche, die berechnet und abgezogen werden soll, um ein Haarbreit grösser ist, als ein anderes, da zwei gleich grosse Filtra, die von demselben Bogen abgeschnitten, nicht gleich viel wiegen; indessen ist doch das Obige eine Vervollkommung des Filter-Schneidens, die angewendet zu werden verdient.

Mohr*) hat ferner die gefalteten Filtra mit den gewöhnlichen vierfach zusammengelegten verglichen; nachdem er bemerkt hat, dass ich und nach mir andere Chemiker die gefalteten Filtra, wie sie von den französischen Chemikern allgemein gebraucht werden, verworfen hätten, zeigt er, dass ein gefaltetes Filtrum (mit 16 Falten) 4 mal so schnell filtrirt, wie ein auf gewöhnliche Weise zusammengelegtes. Dies Resultat ist auch gewiss richtig, weil ein solches Filtrum durch die ganze Oberfläche filtrirt, während dagegen das gewöhnliche, besonders in einem spitzen Trichter nicht mit $1/3$ von derselben filtrirt. Aber er fügt hinzu, dass die gefalteten Filtra nur da passend sind, wo eine trübe Flüssigkeit klar filtrirt werden soll, und dass, wenn ein Niederschlag darauf gesammelt werden soll, die faltigen Filtra zu verwerfen sind. Inzwischen verdient das Verhalten der gefalteten Filtra in den Fällen nicht vergessen zu werden, wo es sich nur um Klärung, ohne grossen Rückstand, handelt.

Filtrirpapier. Werdmüller v. Elgg**) hat eine lange Un-

*) Annalen der Pharmacie XXIII, 352.
**) Journ. für pract. Chemie, XII, 65.

tersuchung über das in Deutschland vorkommende Filtrirpapier mitgetheilt, und Vorschläge zur Verbesserung der Bereitung desselben gemacht. Er hat gefunden, dass dieses Papier im Allgemeinen $5\frac{1}{4}$ Procent Feuchtigkeit enthält. (Diese ist jedoch eine mit dem Hygrometerstande in dem Zimmer stets veränderliche Menge. Im Winter, wo die Zimmer warm sind, und der Thaupunkt der äusseren Luft weit unter 0° liegt, enthält es viel weniger; im Sommer, wo die Luft aussen und innen gleich warm ist, und der Thaupunkt sich oft der Lufttemperatur nähert, enthält es viel mehr; mit einem Wort: sie ist eine sehr veränderliche Menge). Er fand, dass es ungefähr $\frac{2}{3}$ Procent Asche liefert, die durch Behandlung des Papiers mit kaustischem Kali und Salzsäure und darauf folgendes Auswaschen auf $\frac{1}{10}$ Procent vermindert werden konnte; in 100 Theilen bestand sie aus:

Sand	—	2,25
Kieselerde	—	29,30
Thonerde	—	11,83
Eisenoxyd	—	7,25
Kalkerde	—	33,90
Talkerde	—	14,82
Verlust	—	0,65
		100,00.

Ausserdem, Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Manganoxyd. Dies Resultat ist das Mittel von mehreren Analysen. Die Asche von verschiedenen Papiersorten ist nicht ganz absolut gleich. So wurden bisweilen 14 bis 15 Procent Eisenoxyd und eben so viel Thonerde gefunden.

Das bei Gryksbo und bei Lesebo verfertigte schwedische Filtrirpapier, wozu die Lumpen vor-

her mit Chlorgas gebleicht worden sind, enthält in dem Zustand von Trockenheit, welchen es in Winterluft in einem Zimmer von + 15 bis + 16° hat, 0,369 Procent Asche. — Niedriger dürfte der Aschengehalt nicht gebracht werden können, denn dies ist gerade derselbe, welchen die gebleichte und ausgewaschene Leinwand gibt. Diese Asche ist vorzüglich Kieselerde, aber sie enthält zugleich ein wenig kieselsaure Kalkerde. — Die nicht mit Chlorgas behandelten Lumpen liefern etwas mehr Asche, woraus es also klar ist, dass die durch das Bleichen gebildete Salzsäure etwas von den Bestandtheilen der Asche aus der Papiermasse wegführt.

Lampe zum Glasblasen.

Hess *) hat beschrieben, wie man eine gewöhnlich construirte Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge als Glasbläserlampe anwenden kann. Man versieht sie mit einem dreidoppelten Docht, speist sie mit Oel und bläst die Luft in den Central-Kanal nach Peclet's Methode. Bei den von mir damit angestellten Versuchen, erhielt ich keine recht gute Hitze, aus dem Grunde, weil selten eine Lampe einen hinreichend breiten Kanal für den Docht hat. Dagegen kann ich Peclet's Lampe aus eigner Erfahrung für Laboratorien empfehlen, die zum Glasblasen für Chemiker nichts zu wünschen übrig lässt. Ihr Docht besteht aus nicht weniger, als 7 übereinander gelegten concentrischen Dochten, die Flamme steigt vom Centrum gerade auf, bedarf keiner anderen Beihülfe des Glasbläsers, als Erhöhung oder Senkung des Dochts nach verschiedenem Behuf, und nimmt so

*) Poggend. Ann. XLI, 201.

die Feuermasse des ganzen Dochts mit, dass kein Rauch entsteht, so lange das Blasen dauert. Das Schwierigste für den, welcher vor der Lampe Glasblasen lernen will, ist, eine gute Flamme zu bekommen, die ohnehin so leicht verdorben wird, und Glasblasen mit schlechter Flamme ist noch schwieriger. Allen diesen Unbequemlichkeiten ist man bei Peclet's Lampe überhoben, welche ausserdem reinlich ist, wenig Raum einnimmt, und das Zimmer nicht mit Rauch erfüllt, wie die gewöhnliche Emailirlampe, die bei den Chemikern allgemein durch die von Peclet verdrängt werden muss.

Mineralogie.

Optische Kennzeichen der Mineralien.

Babinet *) hat die optischen Kennzeichen der Mineralien und deren Anwendung studirt. Er führt sie unter folgenden Rubriken auf: 1) Lichtabsorption, ohne Polarisation und Doppelbrechung; 2) Absorption mit Polarisation; 3) Dichroïsmus und Polychroïsmus; 4) Lichterscheinungen, analog denen von feinen Gittern und Mondringen; 5) ein Stern oder analoge Phänomene; 6) chromatische Polarisation (Kreuze oder schwarze Linien mit umgebenden Ringen). Diese Arbeit, von der bis jetzt nur ein der Academie der Wissenschaften zu Paris mitgetheilter Auszug bekannt geworden ist, scheint von grossem Interesse zu sein, weniger jedoch als Erleichterung in der Erkennung der Mineralien, als für die Lehre über die Brechungen des Lichts in verschiedenen Körpern von krystallinischer Textur.

Grundformen des tesseralen Systems.

v. Kobell **) hat einen Beitrag zur Berechnung der Grundformen des tesseralen Systems mitgetheilt. Er ist ganz mathematischen Inhalts, und gestattet keinen Auszug.

Skale für die Schmelzbarkeit der Mineralien.

Derselbe ***) hat ferner eine Skale für die Schmelz-

*) Poggend. Ann. XLI, 115.

**) Poggend. Ann. XLI, 314.

***) Journ. für pract. Chemie, X, 258.

barkeit der Mineralien entworfen, als Beitrag zu den Erkennungszeichen vor dem Löthrohr. Zur Aufstellung der Skale wählte er folgende Mineralien von zunehmender Schmelzbarkeit.

1. Schwefelantimon.
2. Natrolith.
3. Almandin.
4. Strahlstein.
5. Adular.
6. Diallage.

Von diesen Mineralien macht man sich feine Splitter, und vergleicht sie mit gleichen Splittern von dem Mineral, dessen Schmelzbarkeit geprüft werden soll. Diese wird dann durch eine jener 6 Zahlen ausgedrückt mit Hinzufügung einer Decimalzahl, die ungefähr ausdrückt, um wie viel das Mineral schwerer schmelzbar zu sein scheint, als die der Zahl entsprechende Probe, ohne dabei die nächste Zahl zu erreichen. So drückt er z. B. die Schmelzbarkeit des Hypersthens durch 5,5 aus, d. h. er ist schwerer schmelzbar als Adular, aber leichter schmelzbar als Diallage; die Schmelzbarkeit des Datholits durch 1,8 bis 2 d. h. er ist schwerer schmelzbar als Schwefelantimon und eben so oder fast eben so schmelzbar, wie Natrolith. Grosse Genauigkeit können diese Bestimmungen nicht erreichen, aber bei Untersuchungen vor dem Löthrohr werden sie von grossem Werth sein.

Specifisches Gewicht der Mineralien.

Breithaupt*) hat seine Bestimmungen der specif. Gewichte der Mineralien fortgesetzt und ein Verzeichniss der Wägung von 98 Mineralien

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 151.

mitgetheilt. Zu diesen kommt noch die Vergleichung des spec. Gew. von 14 Mineralien von verschiedenen Stellen, die für Uranpecherz angesehen worden sind.

Reflections-Gonyometer.

Suckow*) hat ein Reflectionsgonyometer beschrieben, dessen Messungsresultat nicht von der Ebenheit der Krystallflächen und Ausbildung der Kantenlinien abhängig ist, und das die Neigung von allen, sowohl glänzenden als matten Flächen gegen einander angibt. Die genauere Beschreibung ist ohne Zeichnung nicht deutlich zu machen.

Neue Mineralien.

Palladiumoxydul.

Das palladiumhaltige Gold von der Grube Gorgo Soco in Brasilien, ist mit einer ocherartigen Bedeckung umgeben, die ganz das Ansehen von Eisenoxydhydrat hat. Sie ist von Johnson untersucht worden, welcher fand, dass sie zugleich Palladiumoxydul enthält, welches sich mit dem Eisenoxyd in Salzsäure auflöst. Diese Angabe ist von Lampadius**) bestätigt worden, welcher fand, dass 100 Gran von den Körnern des Metalls, umgeben mit ihrer oxydirten Kruste, durch Salzsäure auf 40,7 Gran palladiumhaltiges Gold reducirt wurden und 59,3 Gran, die in der Säure sich auflösten. Ammoniak gab einen gelben Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst wurde; aus dieser filtrirten Auflösung konnte dann das Palladium durch Quecksilbercyanid ausgefällt werden.

Breithaupt***) hat folgende 7 neue Mineralien beschrieben:

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 158.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, 311.

***) Journ. für pract. Chemie, X, 501.

Bleisuperoxyd (Schwarzbleierz) von unbekanntem Fundort, als welcher aber Leadhills vermuthet wird*), bildet eine muschlige Masse, die mit kohlensaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd umkleidet ist. Die Farbe ist schwarz mit braunem Strich, die Masse derb, schliesst aber krystallinische Theile ein, der Bruch uneben. Es ist spröde und nicht schwierig zu zersprengen. Das specif. Gewicht = 9,332 bis 9,448. Vor dem Löthrohr liefert es erst Bleioxyd und darauf ein Bleikorn. Bleisuperoxyd.

Kupferblau von der Grube Herren Seegen im Schoppach-Thal in Baden. Es ist ein wasserhaltiges Kupferoxydsilicat mit Thonerde und Eisenoxyd. Die Farbe ist himmelblau, auf dem Strich schmalteblau, glänzend. Leicht zu zerbrechen, spröde, klebt wenig an der Zunge. Die Farbe wird schöner durch Wasser, welches das Mineral durchscheinend macht. Specif. Gewicht = 2,56. Kupferblau.

Malthacit (von μαλϑακός, Fett, dem es gleichen soll), ist von **Törmer** unter verwitterten Basaltblöcken bei Steindörfel, zwischen Löbau und Baudissin, gefunden worden. Die Farbe ist weiss, etwas gelblich; es hat geringen Wachsglanz, ist durchscheinend, bildet dünne Scheiben, selten eine Masse; hat einen unebenen, muschlichen Bruch, ist leicht zersprengbar, fühlt sich fettig an, zerfällt in Wasser. Specif. Gewicht = 1,996 bis 2,01. Besteht nach einer Analyse von **O. Meissner** aus: Malthacit.

---

*) Journ. für pract. Chemie, X, 501.

Kieselerde	—	50,2
Thonerde	—	10,7
Kalkerde	—	0,2
Eisenoxyd	—	3,1
Wasser	—	35,8

Nähert sich sehr der Formel $FS^4 + 3AS^4 + 5Aq$. Decrepitirt vor dem Löthrohr, gibt Wasser, schmilzt aber nicht.

Variscit. Variscit (von Variscia, dem latein. Namen für das Voigtland), kommt mit Quarz vor bei Messbach im sächsischen Voigtlande. Das Mineral ist ein wasserhältiges Phosphat von Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Talkerde und Ammoniak. Seine Farbe ist apfelgrün, mit weissem Strich, wachsartig, und wenig glänzend. Es ist durchscheinend, bildet nierenförmige oder gangförmige Massen, hat einen muschlichen etwas unebenen Bruch, zerspringt leicht, und fühlt sich fettig an. Specif. Gewicht = 2,345 bis 2,378. Liefert vor dem Löthrohr ein ammoniakhaltiges Wasser und nimmt eine Rosafarbe an. Ist unschmelzbar in höherer Temperatur, wird darin aber farbenlos. Mit Flüssen kommt die Chromfarbe nicht recht deutlich hervor. Das Boraxglas kann trübe geflattert werden.

Lavendulan. Lavendulan ist ein durch arseniksaures Nickeloxyd und Kupferoxyd verunreinigtes arseniksaures Kobaltoxydul, welches im Erzgebirge bei Annaberg in der Grube Galiläische Wirthschaft vorkommt. Es ist lavendelblau, Glanz zwischen Wachs- und Glasglanz, durchscheinend, nierenförmig, von muschligem Bruch, zerspringt leicht und zeigt muschlige Ablösungen. Specif. Gewicht = 3,014. Vor dem Löthrohr gibt es Was-

ser, blättert sich, wird blaugrau und verliert den Zusammenhang. Schmilzt vor dem Löthrohre in der Zange leicht und umgiebt sich mit einem blauen Feuer, das Korn krystallisirt beim Erkalten, wie phosphorsaures Bleioxyd, es ist dann aber schwarz; einige zeigen eine dunkle hyacinthrothe Farbe. Auf der Kohle wird es mit Arsenikgeruch reducirt zu einem geschmolzenen Arsenik-Metall. Mit Borax gibt es eine Perle, die durch Kobalt ein wenig gefärbt ist. Sonderbar genug soll jedoch das Kobaltsalz darin der Hauptbestandtheil sein.

Diadochit (von διαδόχειν, eines andern Stelle vertreten, darum, weil das Mineral ein Eisensinter ist, worin Phosphorsäure die Arseniksäure in dem gewöhnlichen Eisensinter gänzlich ersetzt). Kommt in dem Alaunschieferbruch bei Arnsbach in der Nähe von Schmiedefeld im Saalfeldschen vor. Diadochit.

Die Farbe ist dunkel wachsgelb, ins Braune sich ziehend, der Glanz zwischen Wachs- und Glasglanz, der Strich farblos. Ist wenig durchscheinend, bildet nieren- oder tropfsteinartige Gestalten, hat muschligen Bruch, ist leicht zersprengbar. Specif. Gewicht = 2,035 bis 2,037. Enthält 36½ Procent Wasser, eine Spur Schwefelsäure, aber keine Arseniksäure, und besteht aus wasserhaltigem phosphorsauren Eisenoxyd.

Symplesit (von συμπλησιάζειν, nähere Nachbarn haben). Ist arseniksaures Eisen von ungewöhnlicher Farbe, indem nämlich die bekannte grüne Verbindung von Oxydul- und Oxydsalz bei diesem Mineral eine blauliche Farbe bildet. Kommt in den Eisengruben bei Lobenstein im Voigtlande vor. Seine Farbe ist blass indigblau, Symplesit.

bisweilen zwischen indigblau und seladongrün, selten berg- oder lauchgrün, und dann nur oberflächlich. Bildet platte, nadelförmige Krystalle, die auf vollkommeneren Durchgängen Perlmutterglanz zeigen. Ist durchscheinend, bis halb durchsichtig. Specif. Gewicht = 2,957. Enthält 25 bis 26 Procent Wasser, wird beim Glühen braun, riecht nach Arsenik, beim Glühen auf der Kohle schwarz und magnetisch. Sehr wahrscheinlich enthält dieses Mineral neben dem arseniksauren Eisenoxyd-Oxydul auch phosphorsaures Eisen, woher seine blauliche Farbe.

Wenn man Mineralien-Beschreibungen dieser Art liest, so kann man sich unmöglich der Bemerkung enthalten, dass es so viele arbeitsame Mineralogen gibt, welche die physischen Charactère der Mineralien bis ins Kleinliche studiren, nach ihnen Eintheilungen machen und Namen geben, und dabei nicht im Stande sind, mit nöthiger Sicherheit die Hauptfrage zu lösen, was das Mineral eigentlich ist. — Die Zeit wird jedoch wohl einmal für die Mineralogie kommen, wo die Hauptfrage von allen Mineralogen als solche betrachtet wird. Der von Mohs behauptete Satz, dass von der Chemie nichts in die Mineralogie gehöre, worüber Cuvier mit Recht äusserte, „qu'il a fait reculer la science", wird wohl einmal mit den nicht chemischen Mineralogen aussterben, denn eher wird die Mineralogie keine wahre Wissenschaft werden, ihre Beschreibungen werden bis dahin nur den Zeichen auf der Emballage unbekannter Waaren gleichen.

Kohlensaure Yttererde. A. F. Svanberg und C. Tenger haben dem Museum der Academie der Wissenschaften ein von

ihnen gefundenes neues Mineral aus dem Feldspathbruch zu Ytterby mitgetheilt. Es ist kohlensaure Yttererde. Sie kommt meistens als dünner, weisser Anflug vor, der in den letzteren Jahren in den Sprüngen des Gadolinits angetroffen worden ist. Sie ist aber auch auf anderem Gestein vorgekommen und in so dicken Massen, dass sie untersucht werden konnte. Einige Mal glaubte man Zeichen einer strahligen Krystallisation zu finden.

Bekannt gewesene Mineralien. Quecksilber in neueren Erdschichten.

Im Jahr 1760 entdeckte man in dem Terrain, auf welchem die Stadt Montpeiller steht, metallisches Quecksilber, und da dies mit den Ideen von dem gewöhnlichen Vorkommen dieses Metalls nicht übereinstimmte, so nahm man seine Zuflucht zu der absurden Erklärung, es könne davon herrühren, dass man in den Hospitälern bei der grossen Anzahl syphilitischer Kranken so viele Quecksilberpraeparate anwende. Marcel de Serres*) hat gezeigt, dass das Quecksilber nicht nur in den unter der Stadt befindlichen Schichten vorkommt, sondern auch in denen der Umgegend, und er hält es für möglich, dass dadurch die Unfruchtbarkeit dieser Stellen verursacht werde. Es findet sich nicht in der oberen Erdschicht, die aus Meersand besteht, in welchem Sandsteinbänke mit organischen Ueberresten angetroffen werden. Unter diesen befindet sich auf einem tertiären Kalksteinlager eine Schicht von einem gelblichen, mit Thon vermischten Kalksteinmergel, und in diesem kommen spärlich zerstreute Quecksilberkugeln, ohne Zeichen von begleitendem Zinnober, vor. Die Menge ist zu geringe, um Gegenstand der Gewinnung zu wer-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 286.

den. Marcel de Serres glaubt, dass sowohl hier als an mehreren anderen Punkten das Quecksilber durch Sublimation von unten herauf gekommen sei. In diesem Fall dürfte es sich jedoch nicht blos auf ein gewisses Lager beschränken.

Nickelkies. Glocker*) hat Krystalle von Nickelkies angetroffen, die ausgebildet genug waren, um erkannt, aber nicht um gemessen zu werden. Die Form ist ein Hexaëder, und er schliesst aus ihrer genaueren Untersuchung, dass sie dem rhomboëdrisch-dihexaëdrischen System angehört, und wie die Krystalle des Eisenoxyds und Korunds, einen Uebergang von dem ersteren zu dem letzteren ausmachen.

Silberkupferglanz. Sander**) hat eine natürliche Verbindung von Schwefelsilber und Schwefelkupfer, den in der Form des Schwefelkupfers krystallisirenden Silberkupferglanz, von Rudelstadt in Schlesien, analysirt. Er besteht aus:

Silber	—	52,71
Kupfer	—	30,95
Eisen	—	0,24
Schwefel	—	15,92
		99,82.

$= \dot{C}u + \dot{A}g$. Man betrachtet seine Krystallform als einen von den Umständen, die beweisen sollen, dass das, was wir bisher für das Gewicht von 1 Atom Silber annahmen, eigentlich das Gewicht von 2 Atomen sei, weil es sich sonst nicht erklären lasse, dass die Verbindung isomorph ist mit Cu^2S.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 182.

**) Poggend. Ann. XL, 313.

Rammelsberg *) hat ein Eisen-Hyposulfantimonit, den Berthierit von der neuen Hoffnung Gottes zu Braunberg bei Freiberg, analysirt. Das Resultat war: Berthierit.

Eisen	— 11,432
Mangan	— 2,544
Zink	— 0,737
Antimon	— 54,700
Schwefel	— 31,326,

entsprechend der Formel $Fe\overset{'''}{S}b$, worin ein wenig Eisen gegen Mangan und Zink vertauscht ist.

Thaulow **) hat ein basisches Blei-Hyposulfantimonit, den Boulangerit von Nasafjäll in Lappmarken, analysirt. Es hat grosse Aehnlichkeit mit gewissen Arten von natürlichem Schwefelantimon, ist aber heller. Es besteht aus: Boulangerit.

Blei	— 55,57
Antimon	— 24,60
Schwefel	— 18,86,

der Formel $\overset{'}{P}b^{3}\overset{'''}{S}b$ entsprechend und also proportional dem Rothgülden.

Walmstedt hat die Güte gehabt, mir dasselbe Mineral von der Silbergrube Alkavari in Luleå Lappmark mitzutheilen. Der Name ist ihm von **Thaulow** gegeben, weil das bei Molières in Frankreich gefundene Mineral zuerst von **Boulanger** (Jahresbericht 1837, S. 167) analysirt worden ist.

Dasselbe Mineral ist von **Breithaupt** ***) unter dem Namen *Plumbostib*, und vermuthlich eben-

*) Poggend. Ann. XL, 153.

**) Poggend. Ann. XLI, 216.

***) Journ. für pract. Chemie, X, 442.

falls dasselbe unter dem Namen *Embrithit* beschrieben worden. Das letztere ist nicht feinstrahlig, sondern derb und feinkörnig. Beide Varietäten sind in der Grube Algatschinski bei Nertschinsk gefunden worden. — Welche Menge von scharfsinnig ausgedachten Namen wird nicht einst ein Reformator der Mineralogie auszufegen haben.

Zinken *) hat ein zu derselben Klasse von Schwefelantimon- und Schwefelarsenik-Verbindungen gehörendes Mineral von San Antonio, bei Copiapo in Chili, beschrieben. Es ist metallisch glänzend und farblos, in Gestalt von Röhren, Nieren oder Warzen. Es enthält Kupfer mit Antimon, Arsenik und Schwefel.

Arsenikkies. Jordan **) hat einen Arsenikkies von der Grube Felicitas bei Andreasberg analysirt, der wegen seiner Zusammensetzung Aufmerksamkeit verdient. Er kommt in Quarz vor, in metallisch glänzenden, feinen, weissen Krystallnadeln und gab bei der Analyse einer mit Quarz sehr gemengten Probe:

Arsenik	— 19,906
Eisen	— 13,105
Schwefel	— 3,078
Silber	— 0,004
Quarz	— 64,000.
	100,183.

Vom Mispickel unterscheidet er sich durch einen weit geringeren Gehalt an Schwefel. Jordan stellt dafür vorschlagsweise die Formel FeS + Fe^2As^5 auf.

*) Poggend. Ann. XLI, 659.

**) Journ. für pract. Chemie, X, 436.

Scherer*) hat zwei bei Modum in Norwegen vorkommende Kobalt-Mineralien untersucht, die sich von dem gewöhnlichen Kobalterz durch die Krystallform unterscheiden. Das eine davon ist in Octaëdern krystallisirt mit secundären Flächen von Würfeln, Rhomboïdaldodecaëdern und Ikositetraëdern, es hat eine silberweisse Farbe, 6,78 specif. Gewicht, und gibt beim Rösten in der Glasröhre vor dem Löthrohre ein rosenrothes Pulver. Es besteht aus:

Kobaltthaltige Mineralien von Modum in Norwegen.

Kobalt	—	20,01
Eisen	—	1,51
Arsenik	—	77,84
Schwefel	—	0,69
Kupfer	—	Spur
		100,05,

der Formel $CoAs^3$ entsprechend.

Das andere hat die Form des Arsenikkieses mit einer sehr geringen Verschiedenheit in den Winkeln; es ist ein Arsenikkies, in dem ungefähr 1/4 des Eisens durch Kobalt substituirt ist, jedoch nicht in bestimmtem Verhältniss, sondern in dem Maasse abnehmend, als die Krystalle grösser sind, so dass es in einem sehr grossen Krystall nicht mehr als 1/5 betrug. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Arsenikkies und hinterlässt nach dem Rösten auf Glas rothes Eisenoxyd.

Von Dove **) ist eine wichtige Untersuchung angestellt worden, über den ungleichen Einfluss den Bergkrystalle je nach ihren verschiedenen Formvarietäten bei der Polarisation des Lichts aus-

Bergkrystall.

*) Poggend. Ann. XLII, 546.

**) Poggend. Ann. XL, 607.

üben. Es ergab sich daraus, dass sie in dieser Beziehung in 3 Klassen getheilt werden können:

1) solche welche die Polarisations-Ebene nach rechts drehen.

2) in links drehende,

3) in die Combination beider, und zwar

a) rechts drehende mit Stellen, wo sie, *wie* combinirte Platten oder positive einachsige Krystalle sich verhalten;

b) links drehende mit eben solchen Stellen;

c) Amethyste, die an bestimmten Stellen sich wie rechts drehende, an anderen wie links drehende, und an den Uebergangsstellen sich wie positive einachsige Krystalle verhalten.

Diaspor. **Dufresnoy***) hat den Diaspor aus Sibirien analysirt; hiernach besteht er aus:

Thonerde	—	74,66
Eisenoxyd	—	4,51
Kalkerde und Talkerde	—	1,64
Kieselerde	—	2,90
Wasser	—	14,58
Verlust	—	1,71
		100,00

Hieraus berechnet er die Zusammensetzung zu $\ddot{A}^5 Aq^2$. Die Kieselerde hält er für eingemengten Quarz und das Eisenoxyd für vollkommen fremd, weil es mit Salzsäure ausgezogen werden kann, ohne dass das Mineral sonst im Geringsten angegriffen wird. Er hat auch den älteren Diaspor von unbekanntem Fundort analysirt und darin gefunden:

*) Journ. für pract. Chemie, XL, 129.

Thonerde	—	78,93
Eisenoxyd	—	0,52
Kalkerde	—	1,98
Kieselerde	—	1,39
Wasser	—	15,13
Verlust	—	2,14
		100,00,

und also auch dafür dieselbe Formel. Diese Formel, wie sehr sie auch durch die Analyse unterstützt wird, kann schwerlich als die richtige angenommen werden; sie setzt $6\dot{H} + 5\ddot{A}l$ voraus, und scheint anzudeuten, dass 1 Atom Wasser entweder dem Kalksilicat allein angehört, oder dass zugleich hygroscopisches Wasser darin enthalten ist. Dann wird die Formel die natürliche $\dot{H} + \ddot{A}l$, wie sie auch Hess für das durch Säure gereinigte Mineral gefunden hat (Jahresb. 1832, 203).

Serpentin-Krystalle von Snarum.

Tamnau*) hat die Gründe genauer geprüft, welche Quenstedt zu der Vermuthung veranlassten (Jahresb. 1837, S. 172), dass das specksteinartige Mineral, welches bei Snarum in Norwegen Afterkrystalle in Serpentin bildet, deren Form dem Olivin oder Chrysolith anzugehören scheint, nichts anderes als verwitterter Olivin sei. Tamnau findet diese Vermuthung wenig wahrscheinlich. Er glaubt, dass die Afterkrystalle vielmehr dadurch entstanden seien, dass Krystalle von Chrysolith aufgelöst und weggeführt worden wären, und die Höhlungen sich darauf mit derselben Substanz angefüllt hätten, welche die umgebende Bergart ausmacht, nemlich Serpentin.

Nontronit.

Das im Jahresb. 1829, S. 201, angeführte Mi-

*) Poggend. Ann. XLII, 462.

neral von Nontron, von Berthier Nontronit genannt, ist in einer Eisengrube bei Andreasberg gefunden, und von Biewend*) analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure	— 41,10
Eisenoxyd	— 37,30
Wasser	— 21,53
	99,93.

Es ist also $FS^2 + 2Aq$, aber die zu geringe Wassermenge, so wie auch ein geringer Ueberschuss von Eisenoxyd, verglichen mit der oft zeisig grünen Farbe des Minerals, zeigen, dass es ein entsprechendes wasserhaltiges Silicat von Eisenoxyd-Oxydul eingemischt enthalten müsste.

Dasselbe Mineral ist auch bei Montmort, unweit Autun in Frankreich gefunden und von Jacquelain**) analysirt worden. Er fand es bestehend aus:

Kieselerde	— 44,31
Eisenoxyd	— 35,69
Thonerde	— 3,31
Kupferoxyd	— 0,90
Zinkoxyd	— Spur
Kalkerde	— 0,19
Wasser	— 18,63.

Er berechnet dafür die Formel $AS^7 + 7FS + 11Aq.$, was theoretisch durchaus unwahrscheinlich ist. Die vorhergehende Analyse scheint es ausser Zweifel zu setzen, dass das Mineral ein wasserhaltiges Bisilicat von Eisenoxyd ist, welches in den bei-

---

*) Poggend. Ann. XLI, 162.

**) Annal. de Ch. et de Phys. XLVI, 101.

den französischen Varietäten eine kleine Menge fremder Mineralien eingemischt enthält.

Schrötter*) hat ein Mineral von Döllenberg bei Frauenstein im Brucker Kreise untersucht, welches er Opalin-Allophan genannt hat, und welches nesterweise zwischen Bergkalk und Thonschiefer vorkommt. Es besitzt keine bestimmte Textur oder Theilbarkeit, ist hell smaragdgrün bis hellbraun, hat Glasglanz, gibt einen weissen Strich, ist halbdurchscheinend, hat 1,985 bis 2,016 *spec.* Gewicht, gibt vor dem Löthrohr Wasser, schmilzt aber weder für sich noch mit Soda, und besteht aus: **Opalin-Allophan.**

Kieselerde	—	11,95
Thonerde	—	46,30
Eisenoxyd	—	2,95
Kalkerde	—	1,30
Schwefelsäure	—	0,78
Kupferoxyd	—	0,25
Wasser	—	36,20
		99,73

Dies gibt nothdürftig die Formel $A^3 S Aq^4 + 2 A Aq$; oder $A^4 S + 6 Aq$, mit Vernachlässigung des Uebrigen als zufällig.

Gloeker**) hat eine ausführliche Beschreibung des Halloisits von Mechonitz in Ober-Schlesien, nebst einer Analyse desselben von Oswald mitgetheilt, zufolge welcher er besteht aus: **Halloisit.**

Kieselerde	—	40,25
Thonerde	—	35,00
Wasser	—	24,25
Talkerde	—	0,25

*) Poggend. Ann. XLI, 380.

**) Poggend. Ann. XLII, 173.

Er enthält eine Spur von Mangan und entspricht der Formel $AS^2Aq^2 + AS^3Aq^3$.

Phenakit. Beyrich *) hat das Krystallsystem des Phenakits genauer studirt und vollständig entwickelt, wozu er Exemplare von Framont anwandte, welche die von Nordenskjöld für den sibirischen gegebene Grundform bestätigen. In Betreff des Einzelnen muss ich auf die Abhandlung hinweisen.

Pyrosmalit. Brooke **) hat eine mit Abbildungen begleitete Beschreibung eines wohl ausgebildeten Pyrosmalit-Krystalls von Nordmarken geliefert. Er ist ein an den Enden quer abgestumpftes, reguläres sechsseitiges Prisma, dessen Kanten aber durch 2 Flächen ersetzt sind, von denen die obere mit 148° 30′ und die untere mit 129° 13′ gegen die Endfläche geneigt ist.

Agalmatholit. v. Holger ***) erklärt, der Agalmatholit habe so sichere äussere Charactere eines Talkerdesilicats, dass die, welche ihn analysirt und keine Talkerde, sondern Thonerde darin gefunden hätten, die Thonerde von der Talkerde zu unterscheiden nicht verstanden hätten. Unter diesen ungeschickten Chemikern befinden sich, ausser Lychnell, welcher ihn zuletzt analysirt hat (Jahresb. 1836, S. 218), ganz unerwartet auch Klaproth und Vauquelin. v. Holger, der einen wirklichen Agalmatholit analysirt zu haben versichert, fand ihn zusammengesetzt aus:

*) Poggend. Ann. XLI, 320.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 261.

***) Zeitschrift für Physik E. v. Baumgärtner, V, 1.

Kieselerde	—	61,0
Talkerde	—	25,4
Kalkerde	—	8,0
Thonerde	—	1,0
Manganoxydul	—	0,9
Eisenoxydul	—	4,3
		99,7

Diese Zusammensetzung gehört den Talkarten an. Dass Klaproth, Vauquelin und Lychnell Thonerde und Talkerde zu unterscheiden verstanden haben, dürfte vielleicht sicherer anzunehmen sein, als die Voraussetzung, dass v. Holger eine dichte Talkart von Agalmatholit unterschieden habe. Es ist sonderbar, wie die Natur oft wahre Sicherheit im Urtheil durch eine feste Ueberzeugung seiner Unfehlbarkeit ersetzt.

Als ein fernerer Beweis von der Fähigkeit dieses Chemikers, Thatsachen zu beurtheilen, kann noch seine Beobachtung angeführt werden*), dass ein in der Nachbarschaft von Wien bei Männersdorf und Wösendorf gefundener Thonmergel nicht nur mit Säuren braust, sondern auch dem Wasser, welches damit angerührt wird, die Eigenschaft ertheilt, geröthetes Lackmuspapier wieder blau zu machen und in der Luft eine Haut abzusetzen, woraus er schliesst, dass diese Thonmergellager 1 bis 12 Procent ätzender Kalkerde enthalten. Ebenso gut könnte man bei unserem gewöhnlichen Brunnenwasser diese Reaction und die Haut für einen Beweis nehmen, dass diese Wasser richtiges Kalkwasser seien.

Breithaupt hat den Namen Periklin einem Periklin.

*) Zeitschrift für Physik E. v. Baumgärtner, IV, 308.

zu den natronhaltigen Feldspathen gehörenden Mineral gegeben, aus dem Grunde, weil es ein geringeres spec. Gewicht und einige Winkelverschiedenheiten vom Albit besitzt. Dieses Mineral vom St. Gotthardt ist von Thaulow *) analysirt worden, der es zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure	69,00
Thonerde	19,43
Natron	11,47
Kalkerde	0,20
	100,10

Dies gibt die Formel $NS^3 + 3AS^3$, was die Formel des Albits ist. G. Rose **) hat die Winkel untersucht, und sie einigermassen von denen des Albits abweichend gefunden, was jedoch nicht mehr beträgt, als von dem Umstande abgeleitet werden kann, dass die Flächen des Periklins gewöhnlich mehr oder weniger gestreift und gewölbt oder convex sind. Es blieb also das specif. Gewicht übrig, welches beim Albit = 2,61 bis 2,63 und beim Periklin aus Tyrol und vom St. Gotthardt = 2,437 bis 2,457 war. Als aber das Mineral pulverisirt wurde, gab es = 2,637 bis 2,647 specif. Gewicht. Von pulverisirtem Albit wurde das specif. Gewicht nicht bestimmt. Hier geht also wieder eine von Breithaupt's neuen Species unter, und wie viele sind nicht noch übrig, die denselben Weg gehen werden? Ich bin weit entfernt, Breithaupt's minutiöse Untersuchungen der äusseren Verschiedenheiten der Mineralien gering zu schätzen, sie aber für mehr gelten

*) Poggend. Ann. XLII, 571.

**) Poggend. Ann. XLII, 575.

zu lassen, als für Veranlassungen, um auf anderem Wege zu ermitteln, ob sie sich auf wirkliche Verschiedenheiten gründen, und ohne diese auf sie neue Species zu gründen, ist und bleibt stets tadelnswerth, wie jede andere oberflächliche Behandlung der Wissenschaft.

Gedrit.

Unter dem Namen Gedrit beschreibt Dufresnoy*) ein Mineral, welches als Geschiebe bei Gedre vorkommt. Es ist nelkenbraun, krystallinisch, theils faserig theils blättrig. Es ritzt Glas, wird aber von Quarz geritzt. Specif. Gewicht = 3,260. Nach seiner Analyse besteht es aus:

Kieselerde	—	38,811
Thonerde	—	9,309
Eisenoxydul	—	45,834
Talkerde	—	4,130
Kalkerde	—	0,666
Wasser	—	2,301

Dies gibt nothdürftig die Formel $\left.\begin{matrix}mg\\C\end{matrix}\right\} S^2 + 6fS + 2AS$, und scheint den Varietäten des Hypersthens anzugehören.

Davidsonit.

Das Mineral, welches unter dem Namen Davidsonit (Jahresb. 1838, S. 205) bekannt geworden, ist von Lampadius**) analysirt und als eine Varietät von Smaragd erkannt worden.

Bergholz.

Das asbestartige Mineral von Sterzing in Tyrol, längst bekannt unter dem Namen Bergholz, ist von Thaulow***) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 129.
**) Journ. für pract. Chemie, X, 249.
***) Poggend. Ann. XLI, 635.

Kieselerde	—	55,505
Eisenoxyd	—	19,442
Talkerde	—	14,500
Kalkerde	—	0,100
Thonerde	—	0,040
Wasser	—	10,260.

Dies gibt die Formel $mgS^3Aq^3 + FS^2Aq^2$. Thaulow gibt die chemische Formel $FeSi^3 + Mg^3Si^2 + 5H$, aber es ist offenbar, dass ein basisches Salz von einer stärkeren Basis nicht chemisch verbunden sein kann mit einem neutralen Salz von einer schwächeren Basis, und dass also die Neutralität auf die Verbindung der stärkeren Basis übertragen werden muss, was auch hier ganz gut passt.

Turmalin. Hausmann*) hat Turmalinkrystalle vom Sonnenberg bei Andreasberg beschrieben. Sie bieten das erste entschiedene Beispiel dar, wo Flächen des stumpferen Rhomboëders sich an dem Krystallende zeigen, welches während dem Erkalten Elektricität hat, und Flächen eines Scalenoëders an dem entgegengesetzten. Die Flächen sind auf dem ersteren matt und auf dem letzteren glänzend.

Grünsand. Turner**), dessen im verflossenen Jahre erfolgter Tod die Wissenschaft tief betrauert, hat die grünen Partikelchen untersucht, welche dem Grünsand seine Farbe geben. Sie bestanden aus:

---

*) Poggend. Ann. XLII, 580.

**) L. and E. Phil. Mag. XI, 36.

Kieselerde	. —	49,5
Eisenoxydul	. —	22,0
Thonerde	. —	17,0
Talkerde	. —	3,8
Wasser	. . —	7,0
Spur von Kali	—	
		99,3.

Sie scheinen also feine Theile eines chloritartigen Minerals zu sein.

Das aus dem Marmorbruch Marmorskoi herstammende, unter dem Namen Chloritspath bekannte Mineral, dem G. Rose den Namen *Chloritoid* gegeben hat, ist von v. Bonsdorff *) analysirt und zusammengesetzt gefunden worden aus: Chloritoid.

Kieselsäure	. —	27,48
Talkerde	—	4,29
Eisenoxydul	—	27,05
Manganoxydul	—	0,30
Thonerde	. —	35,57
Wasser	—	6,95.

Hieraus berechnet v. Bonsdorff die Formel $\left.{}^{f}_{mg}\right. S + \ddot{A}l^{2} S + 3 Aq$, welche von der aus Erdmanns Analyse (Jahresb. 1837, S. 170) abgeleiteten abweicht.

Im vorigen Jahresberichte, S. 206, erwähnte ich unter den neuen, von Thomson analysirten Mineralien zweier, von denen das eine aus $2 Ca\ddot{C} + Ba\ddot{C}$ bestehen, das andere ein Doppelsalz von 1 Atom schwefelsaurer und 2 Atomen kohlensaurer Baryterde sein sollte. Diese sind nun von Barytocalcit.

*) Gustav Rose's Reise nach dem Altai und dem Kaspischen Meere I, 252.

Neuem von Johnston *) untersucht word
Das erstere fand er aus $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{B}a\ddot{C}$ zusammer
setzt und mit der vorher bekannt gewesenen V
bindung gleich krystallisirt. Das andere ist g
einfach kohlensaure Baryterde. Thomson **)
seine Analyse wiederholt und, wiewohl sie
der früheren Formel nicht mehr übereinstim
so hat er doch eine andere als Johnston erl
ten, für dessen Resultat jedoch die Krystallfo
spricht. Thomson gibt jetzt die Formel $\dot{M}$
$+ 4\dot{C}a\ddot{C} + 4\dot{B}a\ddot{C}$. Dieser Mangangehalt, wenn
vorhanden ist, wurde offenbar von einer entsp
chenden Portion von Calcium ersetzt. Es w
interessant werden zu sehen, wie viele von d
Resultaten der im letzten Jahresberichte mitgeth
ten Thomson'schen Analysen die Prüfung a
derer Chemiker bestehen werden.

Fossile Knochen.

v. Bibra ***) hat fossile Knochen von Schrebhe
bei Schweinfurt analysirt. Bei diesen Knoch
fand der sonderbare Umstand statt, dass die Kn
chenerde daraus ganz weggeführt worden war,
dass man hier ungefähr dasselbe Verhältniss a
nehmen kann wie bei den Krystallausfüllungen, d
wir Afterkrystalle nennen. Die Knochen lieg
im Keuperkalk und bestanden aus:

Schwefelsäure	—	3,437
Kohlensäure	—	4,400
Kieselsäure	—	9,600
Thonerde	—	63,400
Kalkerde	—	3,589

*) L. and E. Phil. Mag. X, 373.
**) L. and E. Phil. Mag. XI, 45.
***) Journ. für pract. Chemie, XII, 166.

Talkerde	. —	0,294
Manganoxydul	—	5,954
Fluor	. . —	4,327
Wasser	. . —	5,000

Die Analysen wurden 4 Mal mit sehr wohl übereinstimmenden Resultaten wiederholt.

Shepard *) hat unter dem Namen *Edwardsit* phosphorsaures Ceroxydul untersucht, welches im Gneis in Connecticut in der Nachbarschaft von Yantiefallens in Norwich vorkommt. Es bildet Krystalle, die ein schiefes rhombisches Prisma zur Grundform haben; die kleinen Prismen haben gewöhnlich vierseitige Zuspitzung. Es ist hyacinthroth, gibt weissen Strich, ist durchscheinend bis durchsichtig. Specif. Gewicht = 4,2 bis 4,6. Es wird in Krystallen von $1/5$ Zoll Länge und $1/6$ Zoll Breite gefunden. Vor dem Löthrohr wird es perlgrau mit einem Stich ins Gelbe. Schmilzt an dünnen Kanten zu einem durchscheinenden Glas. Die Analyse gab: Edwardsit.

Ceroxydul	— 56,53
Phosphorsäure	— 26,66
Zirkonerde	— 7,77
Thonerde	— 4,44
Kieselerde	— 3,33
Spuren von Beryllerde, Talkerde und Eisenoxyd	
	98,73.

Das Verhältniss der Phosphorsäure zum Ceroxydul weist $\dot{C}e^5\dddot{P}$ aus.

G. Rose **) hat den Brochantit genauer beschrie- Brochantit.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 185.
**) Poggend. Ann. XLII, 468.

ben, welcher auf der Gumeschewsteischen Kupfergrube unweit Ecatherinenburg vorkommt. Das Mineral ist selten, theils derb, theils in 1 bis 2 Linien langen, smaragdgrünen, glasglänzenden, 1 und 1 achsigen Krystallen, deren Abbildung mitgetheilt ist. Sie sind härter, wie Kalkspath, besitzen auf den Bruchflächen Perlmutterglanz, = 3,907 specif. Gewicht und dieselbe Zusammensetzung wie das von Retzbanya.

Kupferglimmer. Der sogenannte Kupferglimmer von Goslar ist von Börchers*) analysirt worden. Er ist ein blassgelbes, oft goldgelbes, metallisch glänzendes, artificielles Mineral, welches in äusserst dünnen, glimmerartigen, sechsseitigen Tafeln in einem schlecht beschaffenen Kupfer, dem Glimmerkupfer der Hüttenleute, eingemengt enthalten ist, und nach der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure zurückbleibt. Dieses eigenthümliche Product besteht nach Borchers Analyse aus:

Kupferoxyd	44,278
Nickeloxyd	30,612
Antimonoxyd	25,110

Kupfer- und Nickeloxyd enthalten darin zusammen 4 Mal so viel Sauerstoff, wie das Antimonoxyd.

Vanadinsaures Bleioxyd. Damur**) hat ein vanadinsaures Bleioxyd von unbekanntem Fundort analysirt. Es sitzt auf Quarz und bildet braungelbe Warzen, die im Bruche dunkelgrün sind, aber ein blassgelbes Pulver liefern. Es enthält:

*) Poggend. Ann. XLI, 335.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, 134.

Chlorblei	—	8,889
Bleioxyd	—	63,725
Zinkoxyd	—	6,345
Kupferoxyd	—	2,960
Vanadinsäure	—	15,860
Wasser	—	3,800
		101,579.

Manganoxydul-Alaun.

Apjohn*) hat ein Mineral aus Afrika analysirt, welches in schneeweissen seideglänzenden, 6 Zoll langen Fasern vorkommt, und aus $\dot{M}g\,\dddot{S} + \ddot{Al}\,\dddot{S}^3$ besteht, also ein Alaun ist, worin der Kaligehalt durch Manganoxydul ersetzt ist.

Chlorblei mit kohlensaurem Bleioxyd.

Brooke**) hat eine Abbildung mit Winkelmessungen von dem Doppelsalz aus kohlensaurem Bleioxyd und Chlorblei von Cornwall geliefert.

Organische Ueberreste.

J. B. **Trommsdorff*****) hat eine dem Paraffin ähnliche Substanz untersucht, die in der Gegend von Redwitz in Spalten von Fichtenstämmen vorkommt, die in einem Torflager gefunden wurden. Sie bildet feine weisse Blättchen, ähnlich der Borsäure, fühlt sich fettig an, und ist geruch- und geschmacklos. Specif. Gewicht = 0,88. Sie schmilzt bei $+107^{\circ},5$, erstarrt wieder zu einer festen Masse, ist unlöslich im Wasser. Sie wird von 30 Theilen kochenden Alkohols aufgelöst, so wie auch von $^2/_5$ ihres Gewichts kochenden Aethers, der beim Erkalten damit erstarrt. Auch wird sie von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Beim Erkalten füllt sich die Flüssigkeit mit feinen Blättern, wodurch sie erstarrt. Sie kann

---

*) Annal. der Pharmacie, XXII, 272.

**) L. and. E. Phil. Mag. XI, 175.

***) Annal. der Pharmacie, XXI, 126.

unverändert überdestillirt werden, wird nicht von Salpetersäure, Kali oder Kalium angegriffen, und besteht aus 92, 429 Kohlenstoff und 7,571 Wasserstoff = CH.

Ozokerit. **Malaguti***) hat den Ozokerit (Jahresb. 1835, S. 204) analysirt. Er besteht aus CH^2, gibt bei der trocknen Destillation, neben Gasen und weniger zurückbleibender Kohle, ein flüssiges, ölartiges und ein festes, krystallinisches Product, die beide ebenfalls aus CH^2 bestehen. Von dem kristallinischen glaubt er, dass es vielleicht Paraffin sein könne.

Steinkohlen. Unter der Leitung von **Liebig** hat **Richardson****) verschiedene Arten von englischen Steinkohlen durch Verbrennung analysirt. Er hat sich viel Mühe gegeben, den Stickstoffgehalt darin zu bestimmen, aber dieser, welcher kaum 2 Procent ausmacht, konnte nicht so genau bestimmt werden, wie er wünschte, weshalb er den Sauerstoff und Stickstoff zusammen nahm. Folgende, sind die Resultate:

Kohlenarten.	Fundort.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Relative Heitz-Kraft.
Splintkohle	Wylam.	74,823	6,180	5,085	13,912	109
	Glasgow.	82,924	5,641	10,457	1,128	104
Kannelkohle	Lancashire.	83,753	5,660	8,039	2,548	118
	Edinburgh.	67,597	5,405	12,432	14,566	100
Cherrykohle	Newcastle.	84,846	5,048	8,430	1,676	112
	Glasgow.	81,204	5,452	11,923	1,421	108
Cakingkohle	Newcastle.	87,952	5,239	5,416	1,393	119
	Durham.	83,274	5,171	3,036	2,519	111.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 390.

**) Annal. der Pharmacie, XXIII.

Quellsäure und Quellsatzsäure.

Torosiewicz*) hat die im vorigen Jahresbericht, angeführte Angabe von **Lampadius**, dass Quellsäure und Quellsatzsäure im Torf enthalten seien, bestätigt. **Buchner****) hat sie in dem Mineralwasser zu Greifenberg bei Ammersee gefunden, zugleich mit einer anderen, noch nicht bestimmten, aber damit analogen Säure, die er *Kanizsäure* genannt hat, weil sie zuerst in dem Kanizbade bei Partenkirchen gefunden wurde.

Hermann versichert von Neuem den meteorischen Ursprung des Steins aus salzhaltigem Anhydrit, der im Jahr 1828 in einem russischen Lager bei Widdin herabgefallen, und wovon der Fürst **Gortschakoff** Augenzeuge gewesen sei. **Hermann** hatte 1833 einen Bericht darüber mitgetheilt. Er hat nun von einem anderen Augenzeugen, dem General Freiherrn v. **Geismar**, ein neues Stück desselben Steins erhalten, welches er an **Reichenbach** in Wien übersandt hat, damit es auch von anderen Naturforschern besehen und geprüft werden könne. Leider ist es jedoch nicht die Natur des Steins, welche hier dem meisten Zweifel unterworfen ist, sondern die Frage, ob es der ist, welcher herab fiel, oder ob jemals ein kochsalzhaltiger Anhydrit in Gestalt eines Meteorsteins vom Himmel gefallen ist. Höchst achtungswerthe Augenzeugen, ungewohnt in solchen Fällen die skeptische Genauigkeit anzuwenden, welche bei Beobachtungen dieser Art erfordert wird, können leicht getäuscht worden sein. Die Angabe über den Fall dieser Meteorsteinart muss also in der

*) Buchners Repert. Z. R. XI, 207.

**) Buchners Repert. Z. R. I, 145.

Geschichte der Wissenschaft so lange als eine Unwahrscheinlichkeit stehen bleiben, bis er nochmals genauer beobachtet sein wird, gleichwie es mit den gewöhnlichen Meteorsteinen der Fall gewesen ist.

Pathologie der Mineralien.

v. Holger*) hat sich vorgenommen, die Mineralogie mit einer ganz neuen Abtheilung zu bereichern, von der man sich vor ihm nichts träumen liess, nemlich mit einer *Pathologie des Mineralreichs.* Um eine Pathologie haben zu können, müssen die Mineralien auch Leben haben. „Jetzt hält Niemand mehr", sagt v. Holger, „die Mineralien für *todte* Körper, und stellt sie mit den *lebenden, organischen* im Gegensatz; sondern man glaubt, dass sie *leben,* wiewohl auf eine andere Art, wie jene. Sie müssen also eine Lebenskraft haben, u. s. w". Von dieser Einleitung kommt er zu den *Krankheiten* der Mineralien, die den Gegenstand der Mineral-Pathologie ausmachen. Er sucht dabei zu zeigen, dass die Mineralien krank sein können hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Form und ihres Ursprungs. Es steht also fest, was schon vor ungefähr 2000 Jahren ein Philosoph sagte, dass nichts so ungereimt sei, was nicht einmal von einem Gelehrten behauptet werden könnte.

---

*) Zeitschrift für Physik von Baumgärtner und Ritter v. Holger, V, 159.

Berichtigung. Auf Bogen 1—9 lies: Jahres-Bericht XVIII, statt XVII.

Pflanzenchemie.

Die Pflanzenchemie fährt fort, das Hauptfeld der Bearbeitung der Chemiker zu sein; auch ist keines belohnender. Wenig cultivirt, bis vor wenig Jahren, ist das Meiste da neu, und das Resultat fast jeder wohl ausgeführten Untersuchung wird eine für die Theorie der Wissenschaft mehr oder weniger wichtige Entdeckung. Die Ansichten, welche ich schon lange geltend zu machen gesucht habe, die Analogie zwischen den unorganischen und organischen Zusammensetzungen aufzusuchen, von den Gesetzen der ersteren die Gesetze der letzteren zu schliessen, einen grossen Theil der organischen Körper, wie z. B. die vegetabilischen Säuren*), den Alkohol, Aether, u. s. w. als Oxyde von zusammengesetzten Radicalen zu betrachten, haben bald Beifall bald Widerstand gefunden. Viele Chemiker haben es vorgezogen, die vegetabilischen Körper als aus binären, der

*) Diese Ansicht findet sich schon in den älteren Auflagen meines Lehrbuchs der Chemie ausgedrückt (Lärbok i Kemien. Stockholm 1817 D. I. p. 544. — Uebersetzt ins Deutsche von Blöde. Dresden 1820. Th. I. S. 742). Besonders ist sie in der letzten deutschen Auflage, die sich noch im Druck befindet, ausführlicher entwickelt worden.

unorganischen Reihe angehörenden und im Allgemeinen darin darstellbaren Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser, mit Kohlenoxyd, mit Kohlensäure, u. s. w. zusammengesetzt zu betrachten; und diese Idee hat unter den ausgezeichnetsten Chemikern unserer Zeit eifrige Vertheidiger gefunden, in welcher Beziehung Mitscherlich's Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoësäure (Jahresb. 1836, S. 245) und Dumas's bis in die letzten Jahre vertheidigte Ansicht, den Alkohol und die Aetherarten als Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser zu betrachten, die am meisten in die Augen fallenden Beispiele darbieten. Ich habe lange die Hoffnung gehabt, dass die Vorstellung, welche sich bei der theoretischen Betrachtung dieses Gegenstandes meinem Nachdenken als die einfachste darbot, eben so auch Anderen, welche in diesem Gegenstand forschen, nach und nach sich darstellen würde, und habe dies schon in dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 225, in Beziehung auf einen Chemiker geäussert, dessen Genie in diesem Gebiete eines der fruchtbarsten ist. Mit um so grösserer Befriedigung erlaube ich mir daher, hier einen Auszug aus einer Art von wissenschaftlichen Program zu geben, welches von Dumas in seinem und Liebig's Namen am 23 October 1837 der Academie der Wissenschaften zu Paris vorgelegt worden ist*).

Nachdem Dumas zu zeigen gesucht hat, dass die Gesetze für die Zusammensetzung der unorganischen Natur mit einiger Gewissheit aufge-

*) Journ. de Ch. med. 2de Ser., III, 618.

klärt seien, und für die Erfahrung nur übrig bleibe, sich mit neuen Anwendungen davon bekannt zu machen, äussert er:

„In der That, um mit 3 oder 4 Elementen so viele und vielleicht noch mehr variirende Verbindungen, wie sie den Gegenstand der ganzen unorganischen Chemie ausmachen, hervorzubringen, hat die Natur einen eben so einfachen, wie unerwarteten(?) Weg gewählt; denn aus (für uns einfachen) elementaren Körpern hat sie Verbindungen hervorgebracht, die mit denselben Eigenschaften begabt sind, wie die Elemente selbst: Dies ist das Geheimniss der ganzen organischen Chemie."

„Also besitzt die organische Chemie ihre eignen, den Elementen analogen Körper, die in der unorganischen Natur bald die Rolle der Metalle, bald die des Sauerstoffs spielen. Cyan, Amid, Benzoyl, die Radicale von Ammoniak, Alkohol und anderen analogen Körpern sind von dieser Art. Diese sind die eigentlichen Elemente, mit denen die organische Chemie operirt, nicht die entfernteren einfachen Bestandtheile, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die erst zum Vorschein kommen, nachdem jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden ist".

„Die organische Chemie dagegen muss alle die Verbindungen umfassen, die aus zusammengesetzten Körpern entspringen, welche die Rolle der Elemente spielen."

„In der unorganischen Chemie sind alle Radicale einfach; in der organischen sind alle Elemente zusammengesetzt; darin besteht der ganze Unterschied. Die Verbindungs- und Reactions-Gesetze sind in beiden dieselben. Vielleicht

dürfte man im prophetischen Geiste hinzufügen, dass der am wenigsten vorgeschrittene Theil von diesen beiden Theilen der Chemie nicht derjenige ist, welchen man dafür hält".

„Wenn auch die Radicale der unorganischen Chemie, der Schwefel, die Metalle, der Sauerstoff ebenfalls wirklich zusammengesetzt wären, so kann doch Niemand voraussehen, wie bald ihre Zersetzung gelingen wird; denn wenn diese Zersetzung möglich ist, so erfordert sie Kräfte, die wir nicht kennen. In der organischen Chemie ist das Verhältniss umgekehrt und die Schwierigkeit geringer. Hier sind die Radicale zusammengesetzt, und die ganze Kunst besteht darin, sie so zu behandeln, dass sie nicht in ihre elementaren Bestandtheile aufgelöst werden. Diese ihre Zersetzung kann man voraussehen und verhindern; denn sie findet nach leicht begreiflichen Gesetzen statt. Auch ist es durchaus nicht schwer, ein organisches Radical zu erkennen und dasselbe unzersetzt aus einer Verbindung in eine andere überzuführen."

„Die organische Chemie bietet also Radicale dar, von denen einige die Rolle der Metalle, andere die des Sauerstoffs, Schwefels und Chlors spielen. Diese Radicale können sich unter sich, so wie auch mit einfachen Körpern verbinden, und veranlassen dadurch nach den einfachsten Gesetzen der unorganischen Natur die Entstehung aller organischen Körper".

„Diese Radicale zu entdecken, zu studiren und ihre Eigenschaften zu bestimmen, ist *seit 10 Jahren* ein *täglicher* Gegenstand *meiner* und Liebig's Forschungen gewesen" u. s. w.

Nach dieser theoretischen Ansicht zeigt Dumas an, dass er und Liebig ihre Laboratorien geschickten und dem Gegenstand sich eifrig widmenden, jungen Chemikern geöffnet hätten, um gemeinschaftlich mit ihnen alle organischen Körper zu analysiren, die von Andern angestellten Analysen zu revidiren, das Radical eines jeden Körpers zu bestimmen und seinen Eigenschaften nach zu untersuchen, und hoffentlich gemeinschaftlich einen vorläufigen Bericht über den gegenwärtigen Zustand der organischen Chemie zu liefern, der in der Brittischen Naturforscher-Versammlung im September 1838 vorgetragen werden sollte.

Diese geistreiche Erklärung von Dumas hat gewiss einen jeden Freund der Wissenschaft erfreut, wenn auch einer oder der andere sich, gleich mir, über den Ausdruck verwundert haben wird, dass Dumas *bereits 10 Jahre täglich* gearbeitet habe, um eine Ansicht zu befestigen und zu erörtern, die er noch bis im vorigen Jahr, in scharfen Streiten mit Liebig, bestritten hat, selbst für das einfachste von allen Oxyden, dessen Natur und Eigenschaften den Schlüssel für diese Ansicht besser, als die irgend eines andern gibt, nemlich das Aethyloxyd. Ohne Zweifel macht es Dumas's Beurtheilungskraft viel Ehre, in dem Streit mit Liebig seinem Gegner die Siegespalme überlassen zu haben, und würde ihm zu noch grösserer Ehre gereicht haben ohne diesen Versuch zu einem Anachronismus, der leicht eine weniger gute Auslegung veranlassen könnte.

Eine Vereinigung zu einer gemeinschaftlichen grossen Arbeit von den zwei ersten Namen in

diesem Zweige der Chemie dürfte den Gelehrten in dieser Wissenschaft grosse Hoffnungen geben. Ich theile sie nur mit Ungewissheit. Für eine solche Verbindung gilt, was man von ähnlichen Verbindungen im bürgerlichen Leben erfahren hat; in den Wissenschaften erregt sie noch grössere Besorgniss vor getheilten Ansichten. Die Vereinigungen glücken für die Ausführung einer gemeinschaftlichen Forschung über einen gewissen Gegenstand, indem der eine dem anderen hülfreiche Hand leistet, und täglich die Ideen wechselseitig ausgetauscht werden, aber für ein grösseres Feld der Wissenschaft, wo Tausende von streitigen Gesichtspuncten sich darbieten, und die Interessenten getrennt von einander leben und selbst ein gewissermaassen getrenntes Publicum haben, sind die Schwierigkeiten für die Dauer noch grösser. Der Gelehrte hat gewöhnlich nicht blos die Wahrheit zum Zweck seiner Forschung; die Ehre, welche ihre Erforschung mit sich bringt, statt eine ungesuchte Belohnung zu sein, wird bei Vielen ein Nebenzweck, der ebenfalls gesucht wird; bei Manchem ist er vielleicht der Hauptzweck. Dies mag ein Fehler sein, aber er ist ein Naturfehler des menschlichen Geistes und ist nicht zu tadeln, denn er bleibt immer eine edle Triebfeder zur Thätigkeit. Die Wahrheit wird Aller Eigenthum, wer aber will mehr oder weniger von der ersehnten Ehre, sie zu Aller Vortheil hervorgezogen zu haben, an Andere verschenken? — Ich bitte die ausgezeichneten Chemiker, deren öffentlich angekündigte Vereinigung diese Bemerkungen veranlasst hat, im Fall diese Zeilen unter ihre Augen kommen, diesen ebenfalls öffent-

lichen Ausdruck *meiner* Ansichten über diesen Gegenstand entschuldigend aufnehmen zu wollen. Es wird ein grosser Gewinn für die Wissenschaft, wenn meine Besorgnisse, wiewohl auf festen Grund gebaut, unerfüllt bleiben sollten. — Ich komme nun zu den einzelnen Gegenständen.

Einfluss der Erde auf die darauf wachsenden Pflanzen.

Pelletier *) hat neue Ansichten darzulegen gesucht über die Rolle, welche der unorganische Theil der Erde, abgerechnet als Stütze für die Pflanzen, bei der Vegetation spielt, welche daraus auflebt. Die Erde soll nach Pelletier ein Gemisch von Kieselsäure, Kalkerde und Thonerde sein; ohne ein solches zu enthalten sei sie für die Pflanzen nicht passend. Er glaubt, dass sie in unverbundenem Zustande seien. Durch beständiges Streben nach Vereinigung entstehen unendliche hydroëlektrische Paare, von denen elektrische Ströme in tausend Richtungen gehen, durch welche die Erde animirt wird und die Wurzelfasern zur Wirksamkeit angeregt werden. — Diese theoretische Ansicht hält nicht einmal eine nur oberflächliche Analyse der Ackererde aus. Scheidet man durch Schlämmen die organischen Ueberreste und den Thon von den gröberen Theilen, und zieht aus dem Thon die organischen Stoffe mit Alkali aus, so hat man die Ackererde sogleich in 4 Theile zerlegt, nemlich 1) in die im Alkali aufgelösten Stoffe, 2) in Thon, 3) in Wurzelfasern oder andere unlösliche organische Stoffe, die durch Anrühren mit Wasser und Durchseihen wieder geschieden werden, wobei der Thon mit

*) L'Institut, № 221, 374.

dem Wasser durchgeht und die gröberen Theile auf dem Seihetuche zurückbleiben, und 4) in die gröberen Sandtheilchen. Untersucht man dann den Thon und den Sand, welche das Unorganische ausmachen, so ist der Thon in den meisten Fällen, ein wasserhaltiges Silikat von Thonerde mit einem Silikat von Kali oder bisweilen Kalkerde, und der Sand ein grobes Pulver von Granit, d. h. er besteht aus Stückchen von Feldspath und Quarz, so wie aus Glimmerblättchen, selten ist er reiner Quarzsand, und zuweilen findet man ihn mit Sand von Kalksteinen vermischt, aber dies gilt nur für gewisse Gegenden, und wo er fehlt, wachsen die Pflanzen dennoch üppig, wenn sie Düngungsstoff bekommen. Diese Theorie ist also bis in ihre ersten Grundlagen unrichtig.

Ackererde. Bestandtheile derselben.

Hermann *) hat eine Ackererde analysirt, die grosse Felder von Sibirien und dem südlichen Russland bedeckt, und sich bis in Ungarn erstreckt. In Russland wird sie *Tschornasem* genannt und sie zeichnet sich durch eine Mächtigkeit von 1 bis 3 Fuss aus, die an verschiedenen Stellen bis zu mehreren Lachtern geht. Sie ist trocken umbrabraun, und feucht beinahe schwarz. Er analysirte 3 Varietäten davon, nemlich a) eine Erde, die noch nicht cultivirt worden war, b) eine länger aber nicht gut cultivirte und dadurch mager gewordene Erde, und c) eine Erde von demselben Felde, aber etwas tiefer genommen, als wohin der Pflug dringen konnte. Folgende sind die Resultate ihrer Zusammensetzung:

---

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 277.

		A	B	C
Sand	. . . .	51,84	53,38	52,77
Thon	Kieselerde .	17,80	17,76	18,65
	Thonerde . .	8,90	8,40	8,85
	Eisenoxyd .	5,47	5,66	5,33
	Kalkerde . .	0,87	0,93	1,13
	Talkerde . .	0,00	0,77	0,67
	Wasser . .	4,08	3,75	4,04
Mit Eisenoxyd und Thonerde verbundene Säuren.	Phosphorsäure	0,46	0,46	0,46
	Quellsäure .	2,12	1,67	2,56
	Quellsatzsäure	1,77	2,34	1,87
	Huminsäure .	1,77	0,78	1,87
	Humusextract .	3,10	2,20	0,00
	Wurzeln und Humin	1,66	1,66	1,66

Diese Analyse hat also die Vermuthung bestätigt, welche ich bereits in der letzten Auflage meines Lehrbuchs der Chemie bei der Beschreibung der Zusammensetzung der Ackererde ausgesprochen habe, dass nemlich Quellsäure und Quellsatzsäure Bestandtheile der darin enthaltenen organischen Ueberreste seien.

Hermann hat diese Körper einer Elementar-Analyse unterworfen.

Die *Quellsäure* fand er bestehend aus:

Zusammensetzung der Quellsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	40,24	7	40,43
Wasserstoff	7,69	16	7,54
Stickstoff	7,50	1	6,69
Sauerstoff	44,57	6	45,34

Atomgewicht = 1323,3, und Sättigungscapacität = 7,55. Meine Versuche hatten das Atomgewicht nach der Zusammensetzung der Salze zu 1333,4 und die Sättigungscapacität zu 7,5 ergeben. Diese Uebereinstimmung ist sehr befriedigend.

Ich wünsche jedoch, dass man weder mein Atomgewicht noch Hermanns Analyse für etwas definitives nehme, so lange keine Einzelheiten der Analyse bekannt geworden sind, und man nicht weiss, mit welcher Sorgfalt das Analysirte gereinigt worden ist; und so lange nicht der Gehalt von 1 Atom Stickstoff, d. h. ½ Aequivalent, auch von einem derjenigen Chemiker bestätigt sein wird, die gewohnt sind, den Gehalt an Stickstoff genau zu bestimmen, was gewöhnlich um so schwieriger ist, je weniger er beträgt.

Für die *Quellsatzsäure* fand er:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	62,57	14	62,11
Wasserstoff	4,80	14	5,07
Stickstoff	15,00	3	15,41
Sauerstoff	17,63	3	17,41

Atomgewicht = 1722,9, und Sättigungscapacität = 5,80 oder ⅕ ihres Sauerstoffgehalts. Meine Versuche hatten 1693,0 und 5,9 ergeben. 3 Atome Stickstoff haben eben so viel gegen sich, wie 1 Atom, und weniger Wasserstoff in der Analyse als in der Rechnung gibt ebenfalls Veranlassung, bei dem einen oder anderen eine Unrichtigkeit zu vermuthen; aber Hermann hat mit diesen Analysen nichts, mehr bezweckt, als durch die Analyse ihres Gemenges berechnen zu können, wie viel von der einen oder der anderen in dem Gemenge enthalten ist. So fand er z. B., dass, wenn diese Ackererde mit Natron ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt wurde, der erhaltene Niederschlag aus 57,83 Kohlenstoff, 5,34 Wasserstoff 13,69 Stickstoff und 23,14 Sauerstoff bestand, was mit 4 Theilen Quellsatzsäure und 1 Theil

Quellsäure übereinstimmt. Das Humusextract, welches Wasser auszog, betrug $2\frac{1}{4}$ Tausendtel, wovon $\frac{1}{2}$ Tausendtel Asche war. In der tiefer liegenden Erde war es nicht enthalten. Die Huminsäure und Quellsäure waren die Bestandtheile, deren Menge durch fortgesetzte jährliche Bepflanzungen, ohne dazwischen geschehende Düngung, am meisten vermindert worden war.

Pflanzen für die Zubereitung von Speisen frisch zu erhalten.

Braconnot*) gibt folgende Methode an, um Pflanzen zum Speisevorrath frisch zu erhalten, nach Versuchen, die er mit Spargel, Endivien, römischem und gewöhnlichem Salat und Sauerampfer angestellt hat, die sich bis in den April des folgenden Jahres, als das letzte des Vorraths gegessen wurde, vollkommen frisch und leicht kochbar erhalten hatten.

Man legt die frische Pflanze in eine Tonne mit Spundloch, das sehr gross und mit einem einigermaassen wohlschliessenden Deckel versehen sein muss, und füllt die Tonne bis zu $\frac{3}{4}$. Auf der inneren Seite des Deckels hat man einen Stahldraht befestigt, der einen mit Schwefel getränkten Docht hält; gerade unter den Spund legt man ein Brettchen, darauf wird der Docht angezündet und der Spunddeckel zugeschlagen. Der Schwefel verbrennt dann zu schwefliger Säure und verlöscht am Ende aus Mangel an Luft; das, was von dem Docht abtropfen kann, fällt auf das Brettchen. Nach einer Weile wird die Tonne hin und her gekehrt, um die darin befindliche Pflanzensubstanz in Bewegung zu setzen und sie mit dem schwefligsauren Gas besser in Berührung zu brin-

*) Ann. de Ch. et de Ph. LXIV, 170.

gen. Das Schwefeln wird darauf in gleicher Art noch 2 Mal wiederholt. Die Wirkung davon ist, dass die Pflanzensubstanz einen Theil ihres Vegetationswassers fahren lässt und ein gekochtes Ansehen erhält. Sie wird dann herausgenommen, mit ihrer Flüssigkeit in Büchsen von Glas oder Steingut gelegt, mit Pergament oder Blase überbunden und in den Keller gestellt. Sie ist nun fertig, um nach Gefallen angewandt zu werden. Vor der Zubereitung lässt man sie in Wasser (5 bis 12 Stunden) liegen, was dann wieder abgegossen wird. Sie wird darauf in gleicher Art, wie frisch, gekocht, und hat den Geschmack der frischen Pflanze vollkommen beibehalten. Braconnot führt an, dass sich der Spargel auf diese Weise vom Ende der Spargelzeit des einen Jahrs bis zum Anfang derselben in dem folgenden Jahr so erhalten habe, dass man das ganze Jahr über mit vortrefflichem Spargel versehen gewesen sei.

Organische Schuppen auf Pflanzen.

Braconnot*) hat beobachtet, dass die Oberfläche der Blätter einer grossen Menge, den Plumbagineen angehörender Pflanzen mit feinen, weissen Schuppen bekleidet ist, wodurch sie sich rauh anfühlen. Diese Schuppen gleichen unter dem Microscop Schwämmen, und sitzen auf einem Stiel. Sie sind aus durchscheinenden Kügelchen gebildet und zeigen keine Zeichen von Krystallisation. Sie bestehen aus kohlensaurer Kalkerde. Er fand sie besonders auf den Gattungen Taxanthema und Plumbago.

Reade**) hat die Spiralgefäss- und Zellgewebe-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LIII, 373.

**) L. and E. Phil. Mag. XII, 44.

Materie der Pflanzen (letztere aus der Centralsäule der Wurzel von Hyacinthus) von allem Fremden abzusondern gesucht und sie zur Analyse durch Verbrennung an Rigg gegeben, welcher sie zusammengesetzt fand aus:

		Spiralgefässe	Zellgewebe
Kohlenstoff	—	41,8	39,2
Wasser	—	51,8	48,5
Stickstoff	—	4,3	3,9
Wasserstoff	—	1,1	—
Sauerstoff	—	—	7,4
Asche	—	1,0	1,0
		100,0	100,0.

Henslow und Lindley machten, als diese Angabe in der Versammlung der brittischen Naturforscher im verflossenen Jahr vorgetragen wurde, den Einwand, dass es für gegenwärtig eine absolute Unmöglichkeit sei, diese vegetabilischen Gewebe von den übrigen vegetabilischen Materien, von denen sie umschlossen wären, zu trennen, und dass also diese Analysen, vorzüglich was den Gehalt an Stickstoff betrifft, für die Zusammensetzung dieser Körper nichts bewiesen. Reade hat seine Angabe jedoch auf die Möglichkeit ihrer Absonderung gestützt, die den Botanikern zur Entscheidung überlassen bleiben muss. Die Wahrscheinlichkeit ist indessen deutlich auf Henslow's und Lindley's Seite.

Organische Analyse.

Als eine chemische Lächerlichkeit muss ich hinzufügen, dass Rigg*), angeblich veranlasst durch häufige Aufforderungen derer, die ihn organische Körper analysiren gesehen haben, seine

*) L. and E. Phil. Mag. XII, 31.

Analysirmethode späterhin bekannt gemacht hat. Die Hauptsache besteht im Folgenden: In ein Verbrennungsrohr von 8 bis 10 Zoll Länge und 0,3 bis 0,4 Zoll Weite wird 1 Gran der zu verbrennenden Substanz gelegt, mit 30 bis 40 Gran Kupferoxyd vermischt, davor ein Zoll Kupferoxyd gelegt, darauf trockner Asbest und gewogen. Die Röhre wird mittelst eines mit Asbest gefüllten Caoutchoucrohrs mit einer Gasentwickelungsröhre verbunden. Die eine Verbindung wird so lose gemacht, dass das Verbrennungsrohr während der Operation mehrere Male darin umgedreht werden kann. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Nachdem das erste Mal die Verbrennung beendet ist, und das Rohr so erkaltet, dass es in die Hände genommen werden kann, wird das Ganze vom Gasapparat weggenommen, die Masse umgeschüttelt und die Operation erneuert. Die Verbrennung geschieht mit einer Spirituslampe, deren brennender Docht nach Hinten zu allmälig verlängert werden kann. Nach Beendigung der zweiten Verbrennung, während welcher das Rohr oft gedrehet wird, wird das Verbrennungsrohr aus dem Caoutchoucrohr gezogen und aufs Neue erhitzt, so dass das Wasser von dem Asbest weggeht. Der Verlust ist Wasser, Stickgas und Kohlensäure. Die Kohlensäure wird dem Volum nach mittelst Kalilauge bestimmt; das, was diese nicht einsaugt, ist die atmosphärische Luft des Apparats und Stickgas, welches nach Abzug der ersteren vom Volum auf Gewicht bestimmt wird, und das, was das Rohr mehr verloren hat, als Stickstoff und Kohlensäure wiegen, ist Wasser. Bemerkt muss werden, dass die Publication die-

ser Methode vom 7 Dec. 1837 datirt ist, und sich in einem wissenschaftlichen Journal findet, dessen Titel mit den Namen von D. Brewster, R. Taylor und R. Phillips glänzt.

Richardson*) hat als Substitut für Kupferoxyd bei organischen Analysen das zweifach chromsaure Bleioxyd empfohlen, welches erhalten wird, wenn man ein Bleisalz durch zweifach chromsaures Kali zersetzt, den Niederschlag wohl auswäscht, schmilzt und pulverisirt. Die Vortheile davon sind: 1) es ist so schwer, dass es in weit geringerem Volum, als Kupferoxyd, angewandt werden kann, 2) es enthält ungefähr 6 Procent Sauerstoff mehr, als ein gleiches Gewicht Kupferoxyd, und 3) es gibt Sauerstoffgas ab, wodurch keine unverbrannten Ueberreste von Kohle übrig bleiben können. Dieser letztere Umstand verdient grosse Rücksicht für kohlenstoffhaltigere Körper, z. B. für die Verbrennung von Steinkohlen, bei deren Analyse es von Richardson angewandt worden ist. — Inzwischen hat es doch Uebelstände, unter denen ich auf zwei aufmerksam machen will: 1) es schmilzt; ist hierzu die Hitze hinreichend stark, so wird das Rohr verstopft, ausgeblasen, oder doch der geschmolzene Theil vorgeworfen und der Versuch in Unordnung gebracht. Dies kann gewiss dadurch verhindert werden, dass es nicht in so grossem Ueberschuss genommen wird, dass der zersetzte Theil nicht das Geschmolzene absorbirt, und am besten durch Anwendung einer geringeren Hitze, als zum Schmelzen nöthig ist. 2) Es gibt Sauerstoffgas. Die

*) Annal. der Pharmacie, XXIII, 60.

Erfahrung hat mir gezeigt, dass, wenn man Liebig's sinnreich ausgedachten Apparat zur Aufsammelung der Kohlensäure anwendet, und die Kohlensäure von einem nicht absorbirbaren Gase begleitet wird, welches durch die Kalilauge in Blasen weggeht, dieses immer eine Spur von nicht absorbirtem Kohlensäuregas mit durchreisst, und man einen Verlust an Kohlenstoff bekommt. Dies findet nicht in demselben Grade mit Kupferoxyd statt, welches während des grössten Theils der Operation nichts anderes, als Kohlensäuregas gibt, das von der Kalilauge mit derselben Schnelligkeit absorbirt wird, in welcher es sich bildet und einströmt. Die Richtigkeit dieser Beobachtung zeigt sich nicht nur bei der Analyse von stickstoffhaltigen Körpern, wo man vor der Messung des Stickgases eine kleine Portion von zurückgehaltenem Kohlensäuregas von Kalihydrat aufsaugen lassen muss, sondern sie ist durch einen von Richardson angestellten Versuch bestätigt worden, indem er nämlich Zucker mit dem zweifach-chromsauren Bleioxyd verbrannte, wobei er aus 100 Theilen Zucker nur 42,02 Kohlenstoff, anstatt 42,403, erhielt. Bei Verbrennungen mit chlorsaurem Kali und Kochsalz, wo die Sauerstoffgasentwickelung noch reichlicher ist, wird der Verlust noch viel grösser.

Liebig hat eine Anleitung zur Analyse organischer Körper herausgegeben*). Diese Arbeit

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper von Justus Liebig. Braunschweig 1837. Besonders publicirter Artikel. aus dem von ihm und Poggendorff gemeinschaftlich herausgegebenen *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*.

enthält so anwendbare detaillirte und klare Angaben über Liebig's Verfahren bei der Anstellung dieser Analysen, dass ich sie der Aufmerksamkeit jüngerer Chemiker, welche sich in diesem interessanten Theil der Wissenschaft zu versuchen beabsichtigen, sehr empfehlen kann.

Einige Bemerkungen über diese Arbeit finde ich jedoch zu machen mich veranlasst. Liebig hat darin eigentlich die organische Analyse so beschrieben, wie sie von ihm ausgeführt wird, aber auch den Methoden Anderer einige Aufmerksamkeit geschenkt. Zu diesen gehören auch die von mir in Anwendung gebrachten, von denen Liebig weiter nichts, als die Verbrennung in dem Rohr, beibehalten und alles Uebrige, als entweder zu unsicheren Resultaten führend oder auch unnöthige Umwege, womit nichts gewonnen werde, herbeiführend, verworfen hat. — Unter so bewandten Umständen liegt es mir ob, entweder einen begangenen Fehler, im Fall er stattfindet, anzuerkennen, oder zu zeigen, dass er nicht begangen ist.

Der Hauptpunct unserer verschiedenen Ansichten über die Methode der Analyse organischer Körper betrifft eigentlich die Art, das Verbrennungsrohr mit dem Wasserbehälter zu verbinden. Liebig wendet dazu einen Kork an, in welchen ein von dem Wasserbehälter ausgehendes Rohr durch ein passendes Loch eingeführt wird. Der Kork wird in einem Sandbade bei + 120° getrocknet und bleibt darin bis zu dem Augenblick, in welchem er gebraucht werden soll. Dieser Kork ist nun während der ganzen Verbrennungs-Operation mit seinem, innerhalb des Verbrennungsrohrs befindlichen Ende einem Gasstrom von einer ge-

wissen höheren Temperatur ausgesetzt, der bei dieser mit Wassergas gesättigt ist, woraus der Kork in seine Poren so viel von dem, während dem Trocknen verlorenen Wasser wieder aufnimmt, als im Verlauf von ungefähr einer Stunde aufgenommen werden kann, und dieses Wasser, welches seiner ganzen Menge nach nicht mehr mit Sicherheit abgeschieden werden kann, verursacht einen Verlust von veränderlicher Grösse. — Ich habe seit meinen ersten Arbeiten dieser Art als Grundregel behauptet, dass bei diesen Analysen niemals Lutirungen und Körke angewandt werden dürfen, und es ist meine auf Erfahrung gegründete Ueberzeugung, dass dieses Princip richtig ist, was am besten dadurch bewiesen wird, dass Liebig selbst zugibt, dass bei diesen Analysen der Wasserstoffgehalt nicht mit derselben Praecision bestimmt werden könne, wie der Kohlenstoffgehalt. Ich habe umgekehrt die Ueberzeugung, dass er von allen am leichtesten so richtig wie möglich zu bestimmen ist, d. h. ohne einen anderen Fehler, als den Verlust der Portion Wassergas, die möglicherweise das Kohlensäuregas beim Austreten aus dem Chlorcalciumrohr mit fortreisst, und dieser Verlust, wiewohl wirklich, ist unbestimmbar, und findet bei allen Methoden statt, wo das Wasser in grobem Pulver von geschmolzenem Chlorcalcium aufgefangen wird.

Meine Methode, das Verbrennungsrohr mit dem Wasserbehälter zu verbinden, besteht darin, dass ich, nachdem das Rohr gefüllt und getrocknet ist (wozu ich die Oeffnung mit einem Kork verschliesse, der mit einem zur Luftpumpe geleiteten Rohr versehen ist), dasselbe vor dem

Kupferoxyd zu einem feineren Rohr ausziehe und dies am Ende des nicht ausgezogenen biege. Bisweilen trockne ich erst nach dem Ausziehen, was gleichgültig ist, indem es in beiden Fällen gleich gut vor sich geht. Hiergegen wendet Liebig ein, dass dieses Ausziehen so schwierig sei, dass dadurch die Operation zu einem Kunststück werde. Dies verhält sich nicht so. Es ist nicht schwieriger, das Rohr nach der Füllung auszuziehen, wie vor derselben, was doch auch nach Liebig's Methode geschehen muss. Ich kann mich nicht erinnern, dass es mir jemals misglückt sei. Ohne im Ausziehen und Biegen von Glasröhren Uebung zu haben, kann man kein operativer Chemiker sein.

Das offene Ende dieses ausgezogenen Rohrs wird ein Stück weit in den Hals des Wasserbehälters geschoben und mit diesem auf die gewöhnliche Weise mittelst einer Caoutchoucröhre, die vor und nach dem Versuche mit dem Wasserbehälter gewogen wird, luftdicht verbunden. Gegen diese Verbindungsart macht Liebig den capitalen Einwurf, dass das Caoutchouc einer der hygroscopischten Körper sei, die es gebe, und dass ein auch sehr kleines Caoutchoucrohr, bei $+100^{\circ}$ getrocknet, in wenigen Augenblicken $1\frac{1}{2}$ bis 2 Centigrammen an Gewicht zunehme. Wäre dies Verhalten richtig, so hätte Liebig ohne Zweifel Recht, dass diese Verbindungsweise kein richtiges Resultat geben könnte. Als ich vor beinahe 26 Jahren Wege suchte, um zu einer anwendbaren Methode für diese Analysen zu gelangen, versuchte ich natürlicherweise viel, was sich nicht anwendbar zeigte, und als ich endlich bei dieser Methode stehen blieb und sie ausschliesslich bei

allen von mir ausgeführten Analysen in Anwendung brachte, so konnte man wohl vermuthen, dass ich nicht ein Mittel beibehalten habe, das mit einem so groben Fehler behaftet ist. Welche Art Caoutchouc Liebig gefunden hat, die so hygroscopisch ist, dass er sie selbst zu Hygroscopen anzuwenden empfiehlt, ist mir ganz unbekannt. Meine Röhren werden nach der von mir in meinem Lehrbuche gegebenen Vorschrift aus etwas dünnen Caoutchoucflaschen, die durch Auskochen mit Wasser gereinigt werden, gemacht, und die Röhren sind nicht hygroscopischer, als Glas, werden durch Reiben elektrisch und nehmen nach dem Trocknen bei + 80° nach mehreren Tagen nicht ein Tausendtel an Gewicht zu. — Aufgelöst gewesenes Caoutchouc ist nicht in demselben Grade frei von hygroscopischen Eigenschaften, wie jenes; aber unter den Arten davon, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, hat sich keine gefunden, die sich dem von Liebig angegebenen Resultat genähert hätte.

Im Uebrigen unterscheidet sich mein Wasserbehälter von dem von Liebig darin, dass Liebig die ganze Wassermenge von Chlorcalcium aufnehmen lässt, während ich dagegen das meiste davon für sich auffange, so dass ich dessen Reinheit prüfen kann, was ich als eine Controle der vollständigen Verbrennung betrachte, die nicht versäumt werden muss und keine Mühe kostet.

In Betreff noch mehrerer anderer Bemerkungen: wie z. B. über die Ausziehung des in dem Verbrennungsrohr zurückbleibenden Kohlensäuregases bei Anwendung der Liebig'schen Methode, die Liebig als unnöthig verwirft, verweise ich auf die letzte

deutsche Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, wo in dessen 7ten Band sich ein die organische Analyse betreffender Nachtrag zum 6ten Bande findet.

Auf Veranlassung der Verschiedenheit zwischen meinen und Liebig's Ansichten, habe ich kürzlich einige vergleichende Versuche angestellt über die Methode von Liebig und das von mir von Anfang an angewandte Verfahren, die gasförmigen Producte über Quecksilber aufzusammeln, das ich selbst mit dem weit leichter anwendbaren Liebig'schen Kaliapparat vertauscht hatte; ich habe dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass, wenn es sich um die grösste mögliche Präcision handelt, das Auffangen des Kohlensäuregases über Quecksilber und die Absorption desselben durch gewogenes, festes und bis zu einem gewissen Grade wasserhaltiges Kali, das genaueste Resultat liefert, was jedoch die Anwendung des Liebig'schen Kaliapparats für eine Menge von Fällen nicht überflüssig macht.

Neues Princip für organische Analysen.

Persoz *) hat ein neues Princip für die Analyse organischer Körper vorgeschlagen. Er verbrennt dieselben mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, welches die Eigenschaft besitzt, sie bei einer so niedrigen Temperatur zu oxydiren, dass nicht einmal das Quecksilberoxyd, sondern nur die Schwefelsäure reducirt werden soll. Wird ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper auf Kosten von schwefelsaurem Quecksilberoxyd verbrannt, und die durch Chlorcalcium geleiteten Gase über Quecksilber aufgesammelt, so finden folgende Fälle statt:

*) L'Institut, № 213, p. 182.

1. Enthält der Körper Wasserstoff und Sauerstoff in demselben relativen Verhältniss, wie im Wasser, so wird Wasser und Kohlensäuregas gebildet. Das Wasser bekommt seinen Sauerstoff aus dem verbrannten Körper, der Kohlenstoff bekommt ihn aus der Schwefelsäure, und das Product wird 2 Vol. schwefligsaures Gas auf 1 Volum Kohlensäuregas. Wird das Volum des Kohlensäuregases bestimmt und mit dem des schwefligsauren Gases verglichen, so ergibt sich das Uebrige von selbst.

2. Enthält der Körper mehr Sauerstoff, als zur Oxydation des Wasserstoffs erforderlich ist, so wird der Ueberschuss zur Bildung von Kohlensäure verwandt. Der Rest des Kohlenstoffs gibt schwefligsaures Gas und Kohlensäuregas. Wird das Volum von beiden verglichen, so ergibt das Volum des schwefligsauren Gases, wie viel sich auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt hat.

3. Reicht der Sauerstoff des Körpers nicht hin, um allen Wasserstoff zu oxydiren, so oxydirt sich der Ueberschuss von Wasserstoff auf Kosten der Schwefelsäure und bringt auch schwefligsaures Gas hervor, und diese schweflige Säure hat mit dem Wasserstoff in Gasform ein gleich grosses Volum. Wird das Volum des Kohlensäuregases mit dem des schwefligsauren Gases verglichen und von dem letzteren das doppelte Volum des Kohlensäuregases abgezogen, so bleibt das übrig, was von dem Wasserstoff hervorgebracht worden ist.

4. Enthält der Körper zugleich Stickstoff, so bleibt dieser in Gasform übrig, nachdem die beiden anderen absorbirt worden sind.

Auf diese Weise kann das Resultat der Analyse direct in relativen Volumen ermittelt werden. Persoz hält diesen Umstand für vortheilhaft, er gibt an, dass das Resultat der Versuche seine Erwartungen übertroffen habe, und scheint zu glauben, dass es nichts zu wünschen übrig lasse.

Die Idee dieser analytischen Methode ist immer äusserst interessant, wenn sie auch in dem Resultate nicht die Sicherheit gewähren sollte, welche Persoz erwartet.

Ohne sie versucht zu haben, kann man die Schwierigkeiten in den Einzelheiten nicht beurtheilen. Ich möchte in Betreff derselben folgende Fragen aufwerfen: Kann es nicht geschehen, dass das schwefelsaure Quecksilberoxyd an mehreren Puncten zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul reducirt wird, und also von dem Salze, neben schwefliger Säure, 2 Atome Sauerstoff, anstatt 1 Atom, weggehen? In diesem Fall würde die Methode vollkommen unanwendbar sein. Mit welcher Sicherheit scheidet man schweflige Säure scharf von Kohlensäuregas? dass dies vortrefflich geht, wenn es sich um $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ Volum von dem einen gegen das andere handelt, ist völlig bekannt. Aber wie sicher würde es z. B. bei der Analyse des Benzins gehen, wo 12 Volumen schweflige Säure von der Oxydation des Kohlenstoffs, und 20 von der des Wasserstoffs entstehen; kann man mit derselben Sicherheit, wie bei der gewöhnlichen Methode, bestimmen, ob das von der Oxydation des Kohlenstoffs gebildete 11, 12 oder 13 Volumen beträgt, jedes davon $\frac{1}{32}$ von dem Gasgemisch ausmacht? Bleibt kein schwefligsaures Gas in der Chlorcalciumlösung, die von

dem hervorgebrachten Wasser gebildet wird, zurück? u. s. w.

Lampe zu Verbrennungen bei organischen Analysen.

Hess *) hat eine Spirituslampe zur successiven Erhitzung des Verbrennungsrohrs bei organischen Analysen beschrieben, wobei diese Operation, statt auf dem Feuerheerd im Laboratorio, auf einem Tisch in jedem beliebigen Zimmer vorgenommen werden kann, und die Bequemlichkeit mit sich führt, dass sie keinen bestimmten Platz bedarf. Da die Einrichtung ohne Zeichnung nicht deutlich gemacht werden kann, so muss ich auf die Beschreibung hinweisen.

Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die Anwendung von Lampen zu solchen Operationen zu versuchen, zweifle aber sehr, dass die Bequemlichkeit ihrer Anwendung die Kosten des Alkohols als Brennmaterials, so wie die Schwierigkeit, die in manchen Fällen zur vollständigen Verbrennung erforderliche Hitze hervorzubringen, aufwiegen werde.

Neue Ansicht über die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Säuren.

Dumas und Liebig **) haben, als erstes Product ihrer vereinten Bemühungen um die Erforschung der Gesetze für die organische Zusammensetzung, eine neue Ansicht über die Zusammensetzung verschiedener vegetabilischer Säuren mitgetheilt. Sie gehen dabei von einem von mir angestellten Versuch über verschiedene merkwürdige Verhältnisse der citronensauren Salze aus, namentlich von dem, dass ein wasserfreies citronensaures Salz, z. B. das Baryterdesalz, bei $+190^0$ $\frac{1}{3}$ Atom Wasser verliert, und dieses Wasser sich

*) Poggend. Ann. XLI, 198.

**) Poggend. Ann. XLII, 445

von den Bestandtheilen der Säure ausscheidet, aber wieder aufgenommen wird, wenn das Salz von Wasser berührt wird (Jahresb. 1834, S. 223). Ich habe dieses Factum weder erklären, noch irgend eine von den, von Anderen darüber gegebenen Erklärungen gutheissen können.

Dumas und Liebig haben gefunden, dass dieser Fall mit den Salzen verschiedener anderer Pflanzensäuren analog ist, z. B. mit weinsauren, meconsauren, cyanursauren Salzen. Das weinsaure Antimonoxydkali z. B., dessen Atom aus $\dot{K} + \dddot{S}b + C^8H^8O^{10}$ besteht, gibt, wenn es bis zu $+ 190^0$ erhitzt wird, 2 Atome Wasser aus und lässt $\dot{K} + \dddot{S}b + C^8H^4O^8$ zurück. Im vorigen Jahresberichte, S. 316, haben wir gesehen, dass Liebig ein ähnliches Verhalten mit dem honigsteinsauren Silberoxyd gefunden hat, was sie aber nicht anführen.

Ihre Theorie über diese Verhältnisse ist folgende: Unter den Pflanzensäuren sind theils solche, deren Atom mehrere Atome Basis zur Neutralisation bedarf, theils solche, die aus zusammengesetzten Salzbildern und Wasserstoff bestehen. Diese zusammengesetzten Salzbilder enthalten sehr viele Atome Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung (man könnte sagen, dass sie Superoxyde von zusammengesetzten Radicalen seien), und verbinden sich nicht mit einem Aequivalent oder Doppelatom Wasserstoff, sondern mit mehreren, und reduciren daher eine entsprechende Anzahl Atome von Sauerstoffbasen, halten aber das so gebildete Wasser mit einer Verwandtschaft zurück, die weit die übersteigt, mit welcher das Wasser gewöhnlich salzartige Verbindungen wasserfrei zurücklässt.

Diese Theorie, auf die Citronensäure und Weinsäure angewandt, gibt folgende Resultate:

Was wir bisher für 3 Atome wasserfreie Citronensäure gehalten haben, ist nur 1 Atom, welches aus $C^{12}H^{10}O^{11}$ besteht, wozu dann 4 Atome Wasser in den Krystallen von $\dot{H} + C^4H^4O^4$ kommen. Ein Atom wasserfreie citronensaure Baryterde besteht aus $3\dot{B}a + C^{12}H^{10}O^{11}$.

Die Weinsäure ist eine Wasserstoffsäure, die aus 1 Atom eines Salzbilders besteht, dessen Formel $C^8H^4O^{12}$ ist, verbunden mit 8 Atomen, d. h. 4 Doppelatomen, Wasserstoff. Neutrales weinsaures Kali besteht aus 2 Atomen Kalium, 2 Doppelatomen Wasserstoff und 1 Atom des Salzbilders, und saures weinsaures Kali besteht aus 1 Atom Kalium, 6 Doppelatomen Wasserstoff und 1 Atom des Salzbilders. Das weinsaure Antimonkali aus 1 Atom Kalium, 2 At. Antimon und 1 At. des Salzbilders. Sie fügen hinzu: die verwickelten Formeln $\dot{H}\bar{T}$, $\dot{K}\bar{T}$, $\dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, $\dot{K}\bar{T} + \dddot{S}b\bar{T}$, werden ganz einfach, wenn man sie so schreibt:

Wasserstoffsäure	$= C^8H^4O^{12} + 8H.$
Neutrales Kalisalz	$C^8H^4O^{12} + {K^2 \atop H^4}$
Saures Kalisalz	$C^8H^4O^{12} + {K \atop H^6}$
Brechweinstein	$C^8H^4O^{12} + {K \atop Sb^2}$

Man sieht daraus, dass man sich verschiedene Begriffe über verwickelte und einfache Ansichten machen kann.

Im Verlauf unserer Forschungen zeigen sich bisweilen Erscheinungen, die von den gewöhnlichen Verhältnissen so verschieden sind, dass wir

sie nicht erwarteten und nicht erklären können. Die Wissenschaft geht ihren Gang vorwärts, es zeigen sich mehrere analoge Thatsachen, und eine derselben liefert den Schlüssel zu dem Räthsel. Versucht man dies zu lösen, bevor der Schlüssel gefunden ist, so bekommt man nicht befriedigende Theorien und, wenn sich der richtige findet, so wird er gewöhnlich als solcher von Allen erkannt; es liegt dann klar vor Aller Augen, dass er der richtige ist. Ich habe wiederholt die Meinung geäussert, es liege mehr wahrer wissenschaftlicher Geist darin, bestimmt einzusehen, dass eine Thatsache nicht genügend erklärt werden kann, als darin, mit dem Ausdruck von Ueberzeugung eine Erklärung zu geben, die sich auf etwas gründet, was vielleicht wahrscheinlich sein kann; es ist eine alte Regel, dass man sich in Acht nehmen müsse, ein lex in casu zu machen. Der unübertroffene Newton, der erste Mann der wahren Naturforschung, pflegte, nachdem er eine Naturerscheinung von allen Seiten gründlich untersucht hatte, die hypothetischen Erklärungen, zu welchen sie Veranlassung geben konnte, in Form von Fragen darzustellen. Auf diese anspruchslose Weise wird Keiner durch falsche Hypothesen irre geführt, die von Männern mit wissenschaftlichem Ansehen ausgehen. Diese Fragen überlässt man zur Beantwortung mit *nein* oder *ja* der erweiterten Erfahrung der Zukunft. Keiner schwört dann auf das Wort des Meisters. Anders verhält es sich, wenn Hypothesen als Theorien gegeben werden. Der, welcher sie nicht prüfen kann, oder sich durch die Autorität des Urhebers von der Prüfung abhalten lässt, wird verwirrt, und die Hy-

pothesen werden, statt wie man zu sagen pflegt, Brücken zur Wahrheit zu sein, offene Strassen zur Verwirrung.

Die hier angeführte Theorie gehört meiner Meinung nach zu denen, welchen man sogleich ansieht, dass sie nicht die richtige ist, auch in dem Fall, wo man sich über die Natur der Erscheinung keinen bestimmten Begriff machen kann.

Das Verhalten der citronensauren und weinsauren Salze gehört offenbar zu einer neuen, bisher nicht bemerkten Ordnung von Erscheinungen, aber es gehört zu absolut derselben Ordnung, und doch erklärt sie die neue Theorie verschieden. Sie nimmt an, dass die eine eine Sauerstoffsäure sei, von der 1 Atom von nicht weniger als von 3 Atomen Basis gesättigt werden kann, und die andere eine Wasserstoffsäure, von der 1 Atom mit nicht weniger als mit 2 Atomen Metall ein neutrales Salz geben kann, und ohne dass 2 Aequivalente Wasserstoff in den Kauf übrigbleiben; und dies wird klar genannt im Vergleich mit der älteren Ansicht, die als verwickelt bezeichnet wird. Schon die Idee von einer Säure, deren Atom zur Sättigung 3 Atome Sauerstoffbasis bedarf, zeigt, dass man zu Gunsten der Theorie über einen der Grundsätze für alle unsere Bestimmungen von Atomgewichten weggleitet und von der, in dem vorangegangenen Programm ausgesprochenen, wahren und richtigen Idee abweicht, dass für unsere Schlüsse die wohlbekannten Gesetze zu Grunde zu legen seien, welche für die unorganischen Verbindungen gelten, und welche wir auch für alle Theile der Chemie geltend erkennen. Eine Abweichung davon ist sogleich ein

Abirren vom rechten Wege. Wir müssen unsere mit Recht so hoch geachteten Mitarbeiter, die das schwierige Amt übernehmen zu wollen scheinen, für uns die Gesetze für die organische Zusammensetzung aufzustellen, erinnern, dass wir nicht blindlings und ungeprüft alles das aufnehmen, was sie uns vorlegen werden, und dass wir keine Gesetzgebung anerkennen, wo neue Gesetze die alten aufheben, und keine Ausnahmen von Gesetzen; denn alles dieses beweist in dem einen oder dem anderen Irrthümer.

Die Seite, von welcher die Erklärung dieser Erscheinung aufzusuchen sein dürfte, scheint mir ganz wo anders zu liegen, und vielleicht weniger entfernt, als man vermuthet. Eine Betrachtung über das Verhalten der Milchsäure kann uns vielleicht hinführen.

Zusammensetzung der Milchsäure.

In der vortrefflichen Arbeit über diese Säure von Pelouze und Gay-Lussac (Jahresb. 1835, S. 219), durch welche wir diese Säure eigentlich erst kennen gelernt haben, fanden diese Chemiker folgende Thatsachen, deren Richtigkeit zu bezweifeln man nicht Ursache hat.

1. Die Milchsäure, im höchsten Grad von Wasser befreit, wie er ohne Veränderung derselben zu erreichen war, bestand aus $C^6H^{12}O^6$.

2. Die Milchsäure mit Basen verbunden in Salzen, welche, z. B. bei $+245^0$, kein Wasser mehr verlieren, besteht aus $C^6H^{10}O^5$.

3. Die Milchsäure, der trocknen Destillation unterworfen, gibt 2 Atome Wasser und ein krystallisirtes Sublimat, welches aus $C^6H^8O^4$ besteht.

Daraus schlossen sie, die letztere sei ihre wahre Zusammensetzung, die Milchsäure bestehe also

aus $C^6H^8O^4$, und die milchsauren Salze hielten beim Erhitzen 1 Atom Wasser zurück, das sie ohne Zersetzung nicht abgäben.

Diese Art zu folgern kann unmöglich richtig sein. Das Wasser, welches bei $+ 245^0$ nicht weggeht, kann nicht als Krystallwasser des Salzes betrachtet werden, zumal wenn es mit derselben Kraft von allen Basen zurückgehalten wird. — Daraus folgt dann unbestreitbar, dass die richtige Zusammensetzung der Milchsäure $C^6H^{10}O^5 = 2C^3H^5 + 5O$, und die völlig ausgetrocknete flüssige Säure $^{6}_{10}\ddot{L} + \dot{H}$ ist; denn es ist ein ganz ungewöhnliches Verhältniss, dass eine Säure 2 Atome Wasser enthält, ohne sich von dem einen scheiden zu lassen, ausser in den Fällen, wo sie auch 2 Atome Basis aufnimmt, was hier nicht der Fall ist.

Daraus folgt aber, dass die sublimirte Säure etwas Anderes als Milchsäure ist, sie ist ihren Eigenschaften nach durchaus keine Säure, denn sie ist nicht sauer, verbindet sich nicht mit Basen, und aus ihrer Auflösung in Alkohol wird sie unverändert krystallisirt erhalten. Betrachtet man sie für sich nach der Zusammensetzung, was in der organischen Chemie jedoch nicht immer zu richtigen Ansichten führt, so verhält sie sich zur Schleimsäure und der damit isomerischen Zuckersäure (Künstlichen Apfelsäure, s. weiter unten), wie das Mangansuperoxyd zu der Uebermangansäure, denn $\ddot{Mn} : \dddot{Mn} = C^3H^4 + 2O : 2C^3H^4 + 7O$. Aber wenn man sie mit Wasser kocht, so wird sie sauer, sie wird allmälig in wasserhaltige Milchsäure verwandelt, und aus demselben Grunde gibt sie beim Kochen mit Alkali milchsaures Alkali. Beweist dies nicht

offenbar, dass das Kochen mit Wasser sie in Milchsäure verwandelt und ihr 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zufügt, ohne welche sie nicht Milchsäure ist, und welche sie durch ihre Verbindung mit Basen nicht mehr verliert? Ist nicht durch diese Ansicht die Geschichte der Milchsäure auf einfache, klare und gewöhnliche Verhältnisse zurückgeführt? Und hierbei hat nichts Anderes stattgefunden, als was geschieht, wenn ein wasserfreies Ammoniaksalz in ein Ammoniumoxydsalz verwandelt wird, wenn Elaylschwefelsäure (siehe weiter unten) in Isäthionsäure übergeht, wenn Aethyloxyd unter der katalytischen Einwirkung der Alkalihydrate Alkohol bildet, wenn wasserhaltige Cyansäure zu wasserfreier Cyanursäure wird, wenn Stärke, Rohrzucker, Gummi, u. s. w. durch den Einfluss von Säuren in Traubenzucker übergehen, u. s. w. Aber früher sind wir auf diese Fixirungen der Bestandtheile des Wassers nur in solchen Fällen aufmerksam gewesen, wo es als abscheidbares Wasser aufgenommen wurde, wiewohl diese Fixirungen in so vielen bekannten Processen unwidersprechlich stattfinden, und bestimmt bei unzähligen Gelegenheiten in der lebenden Chemie innerhalb der Pflanzen und Thiere vorgehen. Ist aber diese Fixirung der Bestandtheile des Wassers annehmbar und gegeben, so ist auch die oben angeführte Ansicht über die Zusammensetzung der Milchsäure eben so richtig.

Werfen wir nun einen Blick auf das bei den citronensauren und anderen Salzen entdeckte Verhalten zurück, wobei in einer höheren Temperatur Wasser weggeht, welches nothwendig von den Bestandtheilen der Säure genommen ist, und wel-

ches bei ihrer Behandlung mit Wasser sich wieder damit vereinigt zu derselben Säure, die bei der höheren Temperatur zu einer anderen Zusammensetzung verändert wurde: so geschieht dabei durchaus nichts anderes, als was hier bei der Verwandlung der Brenzmilchsäure in wasserhaltige Milchsäure stattfand. Die erhitzte Verbindung von weinsaurem Antimonkali ist etwas anderes, als weinsaures Antimonkali. Sie enthält eine Säure $= C^4H^2O^4$, die durch ein hinzukommendes Atom Wasser wieder in Weinsäure verwandelt wird. — Entsteht bei der Veränderung der citronensauren Salze z. B. $2\dot{N}a\frac{4}{4}\ddot{\bar{C}} + \dot{N}a\frac{4}{2}\ddot{\bar{C}}$, worin das letzte Glied durch das Hinzukommen von 1 Atom Wasser wieder in $\dot{N}a\frac{4}{4}\ddot{\bar{C}}$ verwandelt wird, so ist das Verhalten ganz einfach nach gewöhnlichen Gesetzen erklärt und bedarf keiner Annahme, die gegen gewöhnliche Verbindungsgesetze streitet. Ich bin weit entfernt behaupten zu wollen, dass dies die richtige Erklärung sei, aber offenbar ist es, dass sie es sein kann. Es ist nur nöthig, $\dot{N}a\frac{4}{2}\ddot{\bar{C}}$ für sich hervorzubringen und dieses wieder mit Wasser in citronensaures Natron zurückzuführen, um diese Ansicht ausser Zweifel zu setzen. Die darin hervorgebrachte Säure wird wirklich erhalten, wenn man Citronensäure bei einer bis zur anfangenden Zersetzung erhöhten Temperatur lange geschmolzen erhält; sie ist die der Aconitsäure so ähnliche Säure, die sich in Körnern aus der herben, extractähnlichen Masse, worin die Citronensäure durch fortgesetztes Schmelzen verwandelt wird, absetzt. Diese neue Säure ist zu wenig untersucht, als dass ich sagen könnte,

ob sie sich unter gewissen Umständen wieder in Citronensäure verwandeln lasse. — Im Uebrigen kann hinzugefügt werden, dass die Zusammensetzung des citronensauren Aethyloxyds, die mit unseren gewöhnlichen Ansichten in so gutem Einklang steht, nicht nach der neuen erklärt werden kann, ohne darin auf 3 Atome Aethyloxyd 1 Atom Wasser anzunehmen. Wir wissen jedoch, dass Wasser nicht in die Zusammensetzung der Aetherarten eingeht.

Pflanzensäuren. Essigsaures Bleioxyd.

Payen *) hat über das essigsaure Bleioxyd eine sehr interessante Arbeit ausgeführt. Das neutrale Salz kann in wasserfreier Gestalt krystallisirt erhalten werden, wenn man wasserfreies essigsaures Bleioxyd in Alkohol von 0,833, oder wasserhaltiges in wasserfreiem Alkohol auflöst, und die in der Wärme gesättigte Lösung erkalten lässt, wobei das wasserfreie Salz in sechsseitigen Tafeln anschiesst. Wird einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd so viel kaustisches Ammoniak zugesetzt, um $^2/_3$ der Säure darin zu sättigen, so bildet sich das längst bekannte basische Salz $= \dot{P}b^3\bar{A}$. Dieses Salz kann krystallisirt erhalten werden, theils aus einer in der Wärme übersättigten Auflösung, theils aus einer Lösung in Wasser, wenn man diese erwärmt und mit warmem Alkohol oder Holzspiritus vermischt; dann setzt es sich beim Erkalten in prismatischen Nadeln ab, die jedoch bisweilen von so kleinen Dimensionen sind, dass sie nur unter dem Microscop erkennbar sind. In diesem Zustande enthält das Salz

*) Journ. de Chim. Med. II, S., III, 617. L'Institut, № 221, Suppl. p. 392.

1 Atom Krystallwasser. 100 Theile Wasser lösen davon 18 Theile auf. Auch löst es sich in verdünntem Spiritus, mehr in Holzspiritus als in Alkohol; aber in einem etwas concentrirteren ist es unlöslich.

Payen hat bei diesen Versuchen noch ein drittes Salz aus Essigsäure und Bleioxyd entdeckt, welches vorher der Beobachtung entgangen war, und welches zwischen den beiden eben erwähnten steht. Es wird erhalten, wenn man 1 Atomgewicht Bleioxyd in 2 Atomgewichten des neutralen Salzes auflöst, oder wenn man 1 Atomgewicht des vorhin erwähnten basischen Salzes mit 3 Atomgewichten des neutralen Salzes vermischt und im Wasser auflöst. Dieses Salz macht eigentlich unseren Bleiessig aus. Aus einer concentrirten, an einen kalten Ort gestellten Lösung schiesst dieses Salz bei mehrtägiger Ruhe in sechsseitigen Schuppen oder Tafeln an, die Warzen bilden. In diesem Zustande besteht es aus $\dot{P}b^{3}\bar{A}^{2} + 2\dot{H}$. Die Mutterlauge davon ist syrupdick. 100 Theile Wasser lösen 181 Theile davon auf. Es ist also 4 Mal löslicher als das neutrale, und 10 Mal löslicher als das basischere Salz. Es lässt sich schmelzen, bevor es anfängt zersetzt zu werden. Auch in Alkohol ist es leichter löslich, als das andere basische Salz. In dieser Lösung aber wird es durch Wasser zersetzt, so wie auch in seiner Lösung in Wasser durch Alkohol, auf die Weise, dass $\dot{P}b^{3}\bar{A}$ niederfällt, und neutrales essigsaures Bleioxyd in der Lösung zurückbleibt. Dieser Umstand ist die Ursache, dass es so lange unbekannt blieb.

Vergleicht man die Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd mit denen mit Bleioxyd, so

finden wir hier jetzt 3 Salze, wovon jedes einem der Kupferoxydsalze entspricht. Es unterliegt keinem Zweifel, dass nicht auch das vierte existire, und dass, wenn 1 Atomgewicht Bleioxyd in 1 Atom neutralem essigsauren Bleioxyd aufgelöst wird, man dieses Salz $= \dot{P}b^2\bar{A}$, dem $\dot{C}u^2\bar{A}$ entsprechend, erhalten werde.

Ameisensäure. **Emmet** *) hat folgende Methode zur künstlichen Bereitung der Ameisensäure angegeben: Man vermischt gleiche Volumen von Wasser, concentrirter Schwefelsäure und ganzen Roggenkörnern, und erhitzt in einer Retorte bis zum Kochen; so bald die Masse richtig schwarz geworden, setzt man noch 1 Volum Wasser hinzu, und destillirt dann ein gleiches Volum ab, welches starke Ameisensäure ist. Durch neuen Zusatz von Wasser und neue Destillation bekommt man eine schwächere Säure, die gewöhnlich ein wenig schweflige Säure enthält, die durch Bleisuperoxyd weggenommen werden kann. Diese Operation hat den Vortheil, dass der gewöhnlich zugesetzte Braunstein die gebildete Säure nicht wieder zerstört, und kein Aufblähen entsteht, weil die Roggenkörner so anschwellen, dass die Masse aufhört flüssig zu sein. **Emmet** hat von Anfang an diese Methode auf die theoretische Speculation gegründet, dass die Schwefelsäure alle organischen Stoffe in Wasser, Ameisensäure und Kohle verwandeln werde, gleichwie sie den Alkohol in Wasser und Aether, und den Aether in Wasser und ölbildendes Gas verwandelt. Man sieht dabei nicht ein, warum die Säure mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 120.

wird, was nach der Theorie diese ihre Wirkung ganz und gar aufheben müsste; aber manche falsche Hypothese hat anwendbare Resultate veranlasst.

Artus *) hat angegeben, dass, wenn 4 Atomgewichte Weinsäure mit 3 Atomgewichten feiner Eisenspäne vermischt und in einem Destillationsapparat erhitzt werden, Ameisensäure mit dem Wasserstoffgase übergehe und aufgefangen werden könne, wenn man zu diesem Zweck das Gas durch Wasser leite. Was im Uebrigen aus der Weinsäure wird, hat er nicht untersucht.

Weinsäure. Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 246, einige Resultate an, zu welchen Frémy bei der Behandlung der Weinsäure mit concentrirter Schwefelsäure gekommen war, und fügte die Hoffnung hinzu, in diesem Jahresberichte darauf wieder zurückkommen zu können. Inzwischen besteht alles, was bis jetzt über diese Versuche noch weiter bekannt geworden ist, nur im Folgenden **): die Weinsäure erleidet beim Erhitzen genau dieselben Veränderungen, wie durch Schwefelsäure. Wird sie bis zu $+ 190^0$ erhitzt, so verwandelt sie sich in mehrere Modificationen nach einander. Durch die erste wird *Acide tartralique* hervorgebracht, die im wasserfreien Zustande aus $2\dot{H} + C^{12}H^{12}O^{15}$ besteht.

Die zweite Modification ist *Acide tartrélique* genannt worden und besteht aus $\dot{H} + C^8H^8O^{10}$. Die erste Modification entsteht, wenn $\frac{1}{3}$ von dem Wasser weggegangen ist, die zweite, wenn die Hälfte weg ist, und endlich, wenn alles Wasser weggegangen ist, bleibt wasserfreie Weinsäure

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 251.

**) L'Institut, № 219, p. 313.

übrig, die im Wasser unlöslich ist, sich aber beim Behandeln mit Wasser allmälig wieder in A. tartrélique, dann A. tartralique und am Ende in A. tartarique verwandelt.

Die Traubensäure gibt ganz entsprechende, aber nicht dieselben Säuren, die Frémy *Acides paratartralique, paratartrélique*, und *paratartarique anhydre* nennt. Die Isomerie setzt sich also durch alle diese fort.

Die Citronensäure soll nach demselben Chemiker gleich beschaffene polymerische Verbindungen hervorbringen, die durch Subtraction von Wasser, sowohl durch Wärme als vermittelst Schwefelsäure, dargestellt werden können. Diese Untersuchungen sind von so hohem wissenschaftlichen Interesse, dass wir mit Ungeduld der Bekanntmachung der Versuche, worauf sich diese Resultate gründen, entgegensehen.

Metaweinsäure ist mit der Weinsäure nicht isomerisch.

Die sogenannte künstliche Aepfelsäure, von der ich im letzten Jahresberichte, S. 243, anführte, dass sie nach einer Untersuchung von Erdmann eine isomerische Modification der Weinsäure sei, wonach sie dann identisch mit der nun erwähnten Tartralsäure zu sein schien, hat sich bei späteren Untersuchungen als etwas ganz anderes zu erkennen gegeben. Guerin-Vary *) hat zuerst auf verschiedene merkwürdige Abweichungen zwischen den Angaben Erdmann's und den seinen, in seiner vorhergehenden Arbeit erwähnten, wohl constatirten Thatsachen aufmerksam gemacht, und seitdem hat Hess **) auf eine ganz entscheidende Weise dargelegt, dass Erdmann's analytische Versuche,

*) Ann. de Ch. et de Ph. LXV, p. 332.

**) Poggend. Ann. XXXII, 347.

zufolge welcher sie mit der Weinsäure isomerisch sein und in dieselbe übergehen sollte, zu einem ganz unrichtigen Resultat geführt haben. Hess hat gezeigt, dass das Salz, was Erdmann für saures weinsaures Kali genommen hat, und worauf er seine Ansicht, dass diese Säure, welcher Hess mit allem Grunde den Namen *Zuckersäure* gegeben hat, sich in Weinsäure verwandele, keinesweges saures weinsaures Kali sei. Der Beweis ist leicht und entscheidend: saures weinsaures Kali enthält 24,97 Procent Kali, das neue Salz nur 18,66. Um die Säure rein zu erhalten, wozu nach Erdmann so viele Umwege nöthig sind, bringt Hess dieses schwerlösliche saure Salz direct hervor, reinigt dasselbe durch einige Male wiederholte Auflösung in kochendem Wasser und Umkrystallisirung, sättigt es mit Kali, fällt mit essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Nach den Verbrennungsversuchen, die er mit dem Kali- und Bleisalze anstellte, besteht diese Säure aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,21	6	37,94
Wasserstoff	4,21	8	4,13
Sauerstoff	58,58	7	57,93.

Ihr Atomgewicht ist = 1208,56, und ihre Sättigungscapacität 1/7 ihres Sauerstoffgehalts, was vollkommen mit der Schleimsäure übereinstimmt, womit sie also isomerisch ist, und womit sie einen analogen Ursprung hat, insofern die letztere aus Milchzucker oder Gummi durch Salpetersäure gebildet wird.

Neue Säure aus Traubenzucker.

Peligot*) hat angegeben, dass, während der Rohrzucker die Eigenschaft besitzt, sich unverändert mit Basen zu verbinden (er hat z. B. eine krystallisirende Verbindung mit Baryterde hervorgebracht), der Traubenzucker dadurch zersetzt werde. Bei dieser Zersetzung, die mit Alkali, Baryterde, Kalkerde, auch ohne alle Beihülfe von Wärme geschehen kann, bildet sich eine starke Säure, welche die angewandte Base sättigt. Die beste Art, sie zu erhalten ist, dass man Traubenzucker und krystallisirtes Barytérdehydrat trocken vermischt und bis zu + 100° erhitzt. Die Masse schwillt auf, es entwickelt sich Wärme, und in wenig Augenblicken ist die Veränderung erfolgt. Dann löst man sie in Wasser, fällt die Lösung mit basischem essigsauren Bleioxyd, nimmt aber den gefärbten Niederschlag, welcher durch die ersten zugesetzten Tropfen gebildet wird, für sich, und sammelt darauf den ungefärbten Niederschlag, welcher mit Schwefelwasserstoff die Säure liefert. — Neben dieser Säure wird zugleich ein nicht flüchtiger Körper gebildet, welcher Silber- und Quecksilbersalze in der Kälte augenblicklich reducirt.

Ist diese Säure neu? oder ist sie bereits bekannt? Darüber findet sich kein Wort angegeben. Es sieht aus, als beeile man sich in Frankreich so sehr, das Gefundene als Neuigkeit in der Academie der Wissenschaften vorzubringen, dass man bisweilen nicht dahin gelangt, richtig auszumitteln, was es eigentlich ist. Da ich vermuthete, dass es die eben erwähnte Zuckersäure sein könnte, so vermischte ich Kalkerdehydrat und

*) L'Institut, № 219, p. 237.

Traubenzucker, goss Wasser darauf und liess die Masse 14 Tage lang in einer verschlossenen Flasche stehen. Die Flüssigkeit nahm während dessen einen Stich ins Gelbe an; ich goss dann das Klare ab, schied die überschüssige Kalkerde durch Kohlensäuregas ab, und fällte mit Bleiessig; aber, ungeachtet die Quantitäten sich auf ½ Unze beliefen, so erhielt ich doch einen so geringen Niederschlag, dass es sich der Mühe nicht lohnte, ihn durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Daraus sieht man, dass diese Verwandlung bei gewöhnlicher Lufttemperatur wenigstens nicht in einem bedeutenden Grade vor sich geht.

Atropasäure. Richter hat in der Wurzel von *Atropa Belladonna* eine krystallisirende Säure gefunden, worüber weiter unten beim Atropin ein Mehreres angeführt werden soll.

Acidum smilaspericum. Garden *) fand, als er die Wurzel von *Hemidesmus indicus* **) (Orientalische Sassaparill oder Nannary) in einem Destillations-Apparate kochte, um daraus ein Extract zu bereiten, dass sich in dem Apparate ein krystallisirender Körper absetzte. Dieser besass die Eigenschaften einer schwachen Säure, und erhielt daher den Namen *Acidum Smilasperícum*. Sie schiesst in 4seitigen Prismen an; riecht stechend und reitzend; schmeckt pikant, aber widrig; schmilzt bei + 40°,5, erhält sich einige Grade darunter flüssig, erstarrt aber in dem Augenblick krystallinisch, in welchem sie mit einem fremden Körper berührt wird; raucht bei + 66° und wird unter + 100° vollkommen verflüchtigt. Von kaltem Wasser wird sie wenig

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 684.

**) Irrigerweise *Smilax aspera* genannt.

aufgelöst, etwas mehr von warmem. Von Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen wird sie leicht aufgelöst. Aus Alkohol bekommt man sie regelmässig krystallisirt. Diese Lösungen röthen, wiewohl schwach, das Lackmus. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blutrother Farbe aufgelöst. Mit Kali, Natron und Ammoniak liefert sie krystallisirende Salze.

Galläpfelsäure.

Robiquet*) hat in einer ausführlichen Abhandlung darzulegen gesucht, dass die Verwandlung der Gerbsäure in Galläpfelsäure, wenn auch die von Pelouze gemachte Beobachtung richtig ist, dass sie nemlich bei der Berührung mit Luft stattfinde, deren Sauerstoffgas dabei in ein gleiches Volum Kohlensäuregas verwandelt werde, doch nicht die Art von Veränderung sei, durch welche die nach Scheele's bekannter Darstellungs-Methode erhaltene Galläpfelsäure hervorgebracht werde, wobei nemlich gestossene Galläpfel mit Wasser dem Zutritt der Luft ausgesetzt werden. Als er den Gerbsäure-Gehalt der Galläpfel mit so wenig Wasser wie möglich auszog, und diese Lösung dem Zutritt der Luft 10 Monate lang aussetzte, so erhielt er daraus doch nur sehr wenig Galläpfelsäure, und von dem ausgepressten ungelösten nichts. Aber wenn er eine gleiche Menge Galläpfelpulver mit Wasser anrührte, so ging die Verwandlung in einem Monate vor sich, und die Galläpfel lieferten 20 Procent Galläpfelsäure. Daraus zieht er den Schluss, dass die Bildung der Galläpfelsäure befördert werde durch den katalytischen Einfluss ei-

*) Ann. de Ch. et de Phys. XLIV, 385.

ner anderen Substanz, welche in den Galläpfeln zurückbleibe, wenn man die Gerbsäure ausziehe, und dass sie auf etwas anderen beruhe, als auf der Oxydation einer Portion Kohlenstoff in der Gerbsäure. Denn, wenn dies wirklich der Fall wäre, so sollte man beinahe doppelt so viel Galläpfelsäure erhalten, als wirklich erhalten wird, wenn alle Gerbsäure zerstört ist. Im Uebrigen geben die Versuche keine Erklärung in Betreff der Beschaffenheit dieses Zerstörungsprocesses in der Gerbsäure, wobei die Hälfte davon andere Stoffe, als Galläpfelsäure, entstehen lässt.

Catechusäure. Winckler*) hat als eine Verbesserung der im Jahresberichte 1835, S. 235, mitgetheilten Darstellungs-Methode der farblosen Catechusäure nach Dahlström angeführt, dass, wenn der mit Wasser ausgelaugte Rückstand von Catechu in 80 procentigem Alkohol aufgelöst, filtrirt, mit der 6fachen Menge kochenden Wassers vermischt, die Flüssigkeit darauf bis zur Farblosigkeit mit kleinen nach einander zugesetzten Portionen von Bleiessig gefällt, dann schnell filtrirt und aufs neue erhitzt wird, man das Blei mit schwefelsaurem Natron ausfällen kann, worauf die kochend filtrirte Flüssigkeit die Catechusäure beim Erkalten farblos absetzt. Winckler wandte 4 Unzen Catechu, 8 Unzen Alkohol und 4 Unzen schwefelsaures Natron an.

Pectinsäure. Mulder**) hat die Gallertsäure oder Pectinsäure aus verschiedenen Pflanzen z. B. Rüben, Möhren, Aepfeln, untersucht. Nach seinen Versuchen will es scheinen, als wäre der Unterschied

*) Buchners Repert. Z. R. IX, 39.
**) Privatim mitgetheilt.

zwischen Pectinsäure und Pectin (Jahresbericht 1833, S. 205) kein anderer, als dass das Pectin pectinsaure Kalkerde ist, die in verschiedenen Pflanzen in ungleichen Sättigungsgraden vorkommt, und mit welcher Kali ein Doppelsalz bildet, woraus ein Theil der Kalkerde ausgeschieden wird. Wenn dieses lösliche Doppelsalz dann durch Salzsäure, auch im Ueberschuss angewandt, ausgefällt wird, so scheidet sich saure pectinsaure Kalkerde aus, was man daraus erkennt, dass der gewaschene Niederschlag nach der Verbrennung der Säure kohlensaure Kalkerde zurücklässt. Mulder hat die Verbindungen der Pectinsäure mit mehreren Basen analysirt, und gefunden, dass sie, gleichwie alle schwachen Säuren, eine Menge von Verbindungsgraden hervorbringt, von denen es schwer zu entscheiden ist, welche die eigentlich neutrale ist, d. h. die, worin die Säure nur zu 1 Atom enthalten ist.

Die Resultate seiner Analysen sind, dass die Pectinsäure besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,47	6	45,47
Wasserstoff	4,95	8	4,95
Sauerstoff	49,58	5	49,58.

Atomgewicht = 1008,54. Sättigungscapacität = 9,916. Sie gibt vorzugsweise zweifach-, dreifach- und sechsfach-pectinsaure Salze. Bei diesen Versuchen findet jedoch eine Unsicherheit in dem Wasserstoffgehalt statt. Von 14 Analysen, die er angestellt hat, haben nur 2, mit der zweifach pectinsauren Baryterde gemachte Analysen diesen Wasserstoffgehalt ergeben, die übrigen 12 aber mehr Wasserstoff.

Das Resultat der grösseren Anzahl von Analysen hat gegeben:

Kohlenstoff 45,198
Wasserstoff 5,352
Sauerstoff 49,450,

und Zahlen, die um diese herum schwanken. Gleichwie es mit der Borsäure der Fall ist, lassen sich ihre neutralen Verbindungen nicht hervorbringen, wenn nicht ein Ueberschuss der Base vorhanden ist.

Vegetabilische Säuren durch Schwefelsäure aus fetten Oelen.

Ich führte im Jahresberichte 1838, S. 280, die Resultate von Fremy's Versuchen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fette und insbesondere auf Baumöl an. Diese Nachrichten waren aus einem, vor der völligen Beendigung der Versuche mitgetheilten Auszuge entnommen, worin, während die letzte Hand an die Versuche gelegt wurde, theils in den Einzelheiten, theils in den Ansichten sehr viel geändert worden ist. Anstatt zu dem Artikel des vorigen Jahres eine Berichtigung zu schreiben, will ich hier einen neuen Auszug aus der Hauptabhandlung *) selbst machen, besonders weil die Arbeit von grossem Interesse ist, sehr sorgfältig ausgeführt zu sein scheint, und die darin entdeckten neuen Körper, wie ich nachher zeigen werde, zu einander in einem besonders interessanten chemischen Verhältniss stehen **).

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 113.

**) Die in anderen Ländern gebräuchliche Weise in unreifem Zustande eine Uebersicht der erhaltenen Resultate zu geben, ist oft nothwendig, damit nicht ein Anderer zuvorkomme, welcher im Gespräch von dem Leitfaden der Versuche Kenntniss bekommen hat, ihn verfolgt und

Wenn 2 Theile Baumöl (andere Oele und Fette liefern gleiche Resultate) in einem Gemisch von Eis und Wasser künstlich abgekühlt und mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen und angemessenen Zwischenräumen, damit die Masse sich nicht bis zu dem Grade erhitze, dass schweflige Säure sich bildet, vermischt werden, so bekömmt man am Ende eine zähe blassgelbe Masse. Dabei verbindet sich die Schwefelsäure mit den Bestandtheilen des Oels, den fetten Säuren und dem Glycerin, zu eigenthümlichen Säuren, worin diese die Rolle der Basis gegen die Säure spielen, und welche aus 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure und 1 Atom schwefelsauren Glycerins oder 1 Atom schwefelsaurer fetter Säure bestehen. Das Margarin des Oels wird sogleich beim ersten Zusammenmischen zersetzt, und das Oleïn scheint mit der Schwefelsäure unzersetzt verbunden zu sein; wird aber die so entstandene Verbindung 24 Stunden lang sich selbst überlassen, so entstehen auch aus dem Oleïn zweifach schwefelsaures Glycerin und zweifach schwefelsaure Oelsäure.

Wenn man die Masse nach Verlauf der er-

---

mit den Resultaten, als Frucht seiner angeblich eignen Speculation, im Voraus auftritt. Aber dies veranlasst, dass die zuerst mitgetheilten Resultate bald durch eine neue Mittheilung, und zuletzt diese nach der Vollendung der Arbeit wieder verändert werden müssen. So habe ich in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th VI, S. 567, die Angaben nach den ersten Resultaten mitgetheilt, welche von denen im Jahresbericht 1838 ganz abweichen, welche letztere wieder von den hier mitgetheilten wesentlich berichtigt werden.

wähnten Zeit mit ihrem doppelten Volum Wasser vermischt und damit sehr wohl umgeschüttelt, so scheiden sich die darin enthaltenen Körper auf die Weise, dass in dem Wasser freie Schwefelsäure und zweifach schwefelsaures Glycerin aufgelöst werden, und die zweifach schwefelsauren Salze der fetten Säuren, die in einem, freie Schwefelsäure haltenden Wasser unlöslich sind, sich abscheiden und auf die Oberfläche begeben. Wird die Lösung in Wasser mit kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Baryterde gesättigt, so liefert sie schwefelsaure Glycerin-Kalkerde oder schwefelsaure Glycerin-Baryterde.

Die aufschwimmenden zweifach schwefelsauren Salze der fetten Säuren werden durch ein wenig Wasser von der Mutterlauge, woraus sie sich abgeschieden haben, befreit. Die fetten Säuren, welche hier in der Eigenschaft von Basen sich mit der Schwefelsäure verbunden haben, sind jedoch nicht Margarinsäure und Oelsäure, sondern es sind an der Stelle der Margarinsäure drei andere krystallisirende Säuren gebildet worden, die zwar alle verschieden zusammengesetzt sind, aber nach der Ansicht von Frémy eine solche Zusammensetzung haben, dass sie alle aus der Margarinsäure durch die Verbindung mit Wasser entstehen können, wiewohl dieses damit nicht verbunden ist als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff. An der Stelle der Oelsäure sind 2 andere Säuren entstanden, die beide flüssig wie die Oelsäure sind, verschiedene Eigenschaften besitzen, aber isomerisch sind.

Wir haben also 5 neue Säuren, von denen drei aus der Margarinsäure entstanden sind, und die

Namen *Acides métamargarique, hydromargarique* und *hydromargaritique* erhalten haben. Ich werde diese Bezeichnungen nicht in unsere Sprache übertragen. Nach Darstellung der Resultate ihrer Zusammensetzung, so wie Frémy sie gegeben hat, werde ich darlegen, dass diese Säuren ein gemeinschaftliches Radical haben, welches ich *Piotin* von *πιότης*, Fettigkeit) nennen will, und die Säuren in der hier aufgezählten Ordnung: *Piotinige Säure, Unterpiotinsäure* und *Piotinsäure*.

Die zwei flüssigen Säuren, deren Isomerie Frémy nicht bemerkt zu haben scheint, weil er kein Wort darüber sagt und angibt, dass er vergebens versucht habe, durch ihre Zusammenschmelzung eine andere Säure hervorzubringen, was ihm durch Zusammenschmelzung von piotiniger Säure und Piotinsäure geglückt sei, hat Frémy acides métoléique und hydroléique genannt. Ich werde das Radical derselben *Lipin* (von *λίπος*, Fett) und die Säuren *Lipinsäure* und *Paralipinsäure* nennen.

Die zweifach schwefelsauren Salze dieser vermischten Säuren sind im Wasser löslich, aber ihre Lösung hat nicht grossen Bestand. In der Kälte fällen sich allmälig piotinige Säure und Paralipinsäure. Diese werden durch Filtration abgeschieden, worauf aus der klaren Flüssigkeit beim Kochen Piotinsäure und Lipinsäure niederfallen.

Die piotinige Säure und Paralipinsäure, welche aus der Lösung in der Kälte niederfallen, bilden eine halbflüssige Masse, aus der die Paralipinsäure ausgepresst wird, unter Zurücklassung der piotinigen Säure, die in kochendem Alkohol von 0,833

aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen wird, was man noch ein Paar Mal wiederholen muss, um sie absolut rein zu bekommen. In der Mutterlauge, woraus sie angeschossen ist, bleibt die ersten Male sehr wenig Paralipinsäure, welche in Alkohol wenig löslich ist.

Die *piotinige Säure* (*Acidum piotosum; acide métamargarique* Frémy) schiesst aus der Alkohollösung in farblosen Warzen an, und wird zuweilen, wiewohl selten, beim Erkalten einer im Sieden gesättigten Lösung in glänzenden Schuppen krystallisirt erhalten. Ihr Erstarrungspunct ist + 50°, darunter schiesst sie in durchscheinenden, zusammengefilzten Nadeln von wenig Zusammenhang an. Sie kann destillirt werden, zeigt dabei aber Zeichen theilweiser Zersetzung, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die krystallisirte Säure enthält 3 Atome Wasser auf 2 Atome Säure, was sie verliert, wenn sie in der Wärme mit einer Basis, z. B. fein geriebenem Bleioxyd, behandelt wird. Die in den von Wasser befreieten Salzen enthaltene Säure hat er zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,6	78,6	35	78,84
Wasserstoff	13,1	12,9	67	12,32
Sauerstoff	9,3	8,5	3	8,84.

Atomgewicht = 3393,38. Nach dieser Zusammensetzung ist sie vollkommen isomerisch mit der Margarinsäure, so wie diese bisher angenommen wird, wovon er den Namen acide métamargarique ableitete.

Das Atomgewicht ist durch die Analysen der Salze von Silber, Blei und Baryt constatirt.

Die Salze, welche sie mit den Basen bildet, sind von denen der Margarinsäure so verschieden, dass dadurch keine Vermuthung über die Identität dieser Säuren veranlasst werden kann. Die fetten Säuren haben darin mit der Borsäure viel Aehnlichkeit, dass ihr Vermögen, Basen zu sättigen, das des Wassers so wenig übersteigt, dass sie in Lösungen, auch wenn ein gelinder Ueberschuss von Alkali darin zugegen ist, vorzugsweise saure Salze bilden, insbesondere Salze aus 2 Atomen Säure und 1 Atom Basis, welche in Wasser aufgelöst, gleichwie der Borax, von dem wir wissen, dass er zweifach borsaures Natron ist, alkalisch reagiren. Dieser Umstand veranlasste Frémy anfänglich, als er diese Salze noch für neutrale hielt, das Atomgewicht der Säure doppelt so gross zu betrachten*). Chevreul hatte gefunden, dass die in Alkohol aufgelösten Salze der fetten Säuren, die 2 Atome Säure auf 1 Atom Basis enthalten, auf Lackmuspapier deutlich sauer reagirten, dass aber diese Reaction in eine alkalische überging, wenn die Lösung mit Wasser vermischt wurde; Frémy wandte nun dieselbe Prüfung bei den Salzen dieser Säuren, welche er für neutrale gehalten hatte, an, aus dem Grunde, weil die Mutterlauge deutliche alkalische Reaction besass, und fand, dass sie eigentlich demselben Sättigungsgrade angehörten, wie Chevreul's zweifach stearinsaure und zweifach margarinsaure Salze, was ihn veranlasste, die neu-

*) Daher kommt es, dass in dem vorhergehenden Jahresberichte alle Analysen nach einer doppelt so grossen Anzahl von Atomen der einfachen Bestandtheile, als hier angegeben ist, berechnet sind.

tralen Salze aufzusuchen, die auch gefunden wurden und eine richtigere Beurtheilung des Atomgewichts dieser Säuren veranlassten.

Neutrales piotinigsaures Kali, Natron und *Ammoniak* werden nur erhalten, wenn man die Basen concentrirt und im Ueberschuss anwendet, worauf man das Salz in sehr wenig Alkohol löst, aus dem man es gelatinös und ohne Zeichen von Krystallisation bekommt. Es kann eingetrocknet werden, und lässt sich dann pulverisiren. Die Lösung in Wasser so wie auch in Alkohol zersetzt es, wenn sie keinen Ueberschuss von Base enthält, in freies Kali und *zweifaches Salz*. Dies wird erhalten, wenn man die piotinige Säure in einer verdünnten alkalischen Lösung in der Wärme auflöst, aus welcher Lösung sich die Verbindung entweder durch Concentrirung oder Abkühlung absetzt. Das abgesetzte Salz wird bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es in weissen harten Körnern anschiesst, die von den entsprechenden margarinsauren Salzen ganz verschieden sind, aber gleichwie diese, zersetzt werden, wenn man sie in 500 Theilen Alkohol löst und zu der Lösung ein wenig Wasser setzt, wodurch die Säure frei von Base in perlmutterglänzenden Schuppen niederfällt.

Mit den Erden und Metalloxyden werden in Wasser unlösliche, sowohl neutrale, wie zweifach piotinigsaure Salze gebildet, die von kochendem Alkohol in geringer Menge aufgelöst werden. Am besten bekommt man sie durch doppelte Zersetzung.

Piotinsäure (*Acidum pioticum*, — *Acide hydromargaritique* Frémy) ist in dem Gemisch von

fetten Säuren enthalten, welches aus der Schwefesäure-Verbindung durch Kochen niederfällt, und worin sie mit Lipinsäure gemischt ist. Sie sind sehr leicht zu scheiden, indem die letztere sehr leichtlöslich in kaltem Alkohol von 0,833 ist, während die Piotinsäure darin fast ganz unlöslich ist. Sie wird mit Alkohol wohl ausgewaschen, darauf in kochendem Alkohol aufgelöst und krystallisirt. Sie schiesst in farblosen, sehr harten, rhomboïdalen Prismen an, und ist in diesem Zustande von allen anderen fetten Säuren sehr verschieden. Ihr Erstarrungspunkt ist + 68°. Bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt. Als Destillationsprodukte bekommt man wasserhaltige piotinige Säure. Sie ist unlöslich in Wasser, nicht löslich in kaltem Alkohol, mehr löslich in kochendem Alkohol, in Aether aber auflöslich. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser, welches durch Basen abgeschieden werden kann.

Die mit Basen verbundene Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,73	35	73,93
Wasserstoff	12,20	71	12,24
Sauerstoff	14,07	5	13,83.

Atomgewicht = 3608,25; Sättigungscapacität = 2,765 oder $1/5$ ihres Gehalts an Sauerstoff.

Sie bildet lösliche neutrale und zweifache Salze mit den Alkalien und unlösliche mit den Erden und Metalloxyden. Die neutralen Salze mit alkalischem Radical können, wiewohl nicht ohne Schwierigkeit, aus ihren Lösungen in Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. Unter gleichen Umständen werden sie, wie die piotinigsauren

Salze, in zweifach piotinsaure Salze zersetzt, die den entsprechenden piotinigsauren völlig gleichen.

Unterpiotinsäure (*Acidum hypopioticum*, — *Acide hydromargarique* Frémy) entsteht, wenn 1 Atomgewicht piotinige Säure und 1 Atomgewicht Piotinsäure zusammengeschmolzen werden, wobei diese Säure gebildet wird, die sich von den vorhergehenden bestimmt unterscheidet. Man erhält sie auch, wenn Margarinsäure mit Schwefelsäure verbunden und diese Verbindung dann mit kochendem Wasser zersetzt wird. Die gefällte Säure wird mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt. Aus sehr verdünnten Lösungen schiesst sie in grossen weissen Warzen, aus concentrirteren in sehr kleinen, glänzenden Nadeln an. Ihr Erstarrungspunkt ist $+60^0$. Beim Erkalten bildet sie eine milchweisse krystallinische Masse, die von der vorhergehenden ganz verschieden ist. Bei der trocknen Destillation liefert sie wasserhaltige piotinige Säure und ausserdem Spuren von Wasser. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bedeutend löslicher in Alkohol als piotinige Säure und Piotinsäure. — Ihre Krystalle bestehen aus 1 Atom Unterpiotinsäure und 1 Atom Wasser, welches durch Basen abgeschieden werden kann. Nur die Analyse der wasserhaltigen Säure ist angeführt, welche gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,82	35	73,93
Wasserstoff	12,46	71	12,24
Sauerstoff	13,72	5	13,83.

Wird das Wasseratom davon abgezogen, so bleibt $C^{35}H^{69}O^4$ übrig; Atomgewicht = 2505,77.

Das, was über die Bereitung und das Verhalten der Salze der vorhergehenden Säuren angeführt ist, gilt auch für die Salze dieser Säure.

Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser, die anderen darin unlöslich. Die neutralen Alkalisalze sind gelatinös wie die Salze der piotinigen Säure. Das zweifachsaure Kalisalz schiesst aus Alkohol und Aether in kleinen Warzen an.

Das zweifach unterpiotinsaure Bleioxyd, bereitet durch Fällung mittelst doppelter Zersetzung, enthält auf 2 Atome Salz 1 Atom chemisch gebundenen Wassers, was vor der Ausmittelung dieses Umstandes anfänglich zu einem Missverständniss über die Zusammensetzung dieser Säure Veranlassung gab, die, als dieses Wasser den Bestandtheilen der Säure angehörig betrachtet wurde, aus $C^{35}H^{70}O^{4\frac{1}{2}}$ oder $C^{70}H^{140}O^{9}$ zusammengesetzt zu sein schien.

Lipinsäure (*Acidum lipicum*, — *Acide hydroleïque* Frémy) wird mit der Piotinsäure durch kochendes Wasser abgeschieden und in der Alkohollösung erhalten, welche die Piotinsäure ungelöst zurücklässt, nach deren Verdunstung sie in flüssiger Form zurückbleibt. Da aber die Piotinsäure nicht ganz unlöslich in kaltem Alkohol ist, so enthält sie in diesem Zustande ein wenig Piotinsäure aufgelöst, die sich jedoch in Krystallen daraus absetzt, wenn man sie längere Zeit einer Temperatur von 0° überlässt. Sie ist flüssig, gelblich, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, und enthält nach der Behandlung mit Alkohol oft eine kleine Portion einer ätherartigen Verbindung, wahrscheinlich lipinsaures

Aethyloxyd, von dem sie einen schwachen aromatischen Geruch besitzt. In diesem Zustande enthält sie 1 Atom Wasser, welches mit Basen abgeschieden werden kann.

Sie ist in wasserhaltigem Zustande analysirt worden, worin sie gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,38	35	74,47
Wasserstoff	11,92	65	11,62
Sauerstoff	13,70	5	13,91.

Wird das Wasseratom abgezogen, so bleibt für die Säure $C^{35}H^{65}O^{4}$ übrig. Atomgewicht = 3468,4. Sättigungscapacität 1/4 ihres Gehalts an Sauerstoff. Ihre unlöslichen Salze mit 2 Atomen Säure haben dieselbe Neigung, wie die vorhergehenden, mit 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz niederzufallen, wodurch sie anfänglich zu einem ähnlichen Irrthum über ihre Zusammensetzung Veranlassung gaben.

Paralipinsäure (*Acidum paralipicum*, — *Acide metaoléique*, Frémy) wird neben der piotinigen Säure in dem Niederschlage erhalten, welcher in der Auflösung der Verbindung der fetten Säuren mit Schwefelsäure entsteht, wenn sie einige Zeit ohne Erwärmung sich selbst überlassen bleibt. Durch Aufkochen mit Alkohol zieht man die piotinige Säure daraus aus, und wenn etwas übrig bleibt, so setzt sie sich daraus ab, wenn sie bei einer Temperatur von einigen Graden unter 0° sich überlassen wird.

Sie ist flüssig, ins Gelbe ziehend, unlöslich im Wasser, höchst wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Sie enthält 1 Atom Wasser, welches mit Basen abgeschieden werden kann.

In dem mit Basen verbundenen Zustande wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,2	35	77,3
Wasserstoff	12,2	63	11,3
Sauerstoff	10,6	4	11,4.

Atomgewicht und Sättigungscapacität mit der vorhergehenden gleich.

Diese Säuren haben mit den vorhin aufgeführten eine gleiche Neigung, Salze mit 2 Atomen Säure zu bilden, bei denen, gleichwie bei den 2 vorhergehenden, auch der Umstand stattfindet, dass sie mit 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz verbunden niederfallen. Ihre Salze sind einander sehr ähnlich. Die mit alkalischen Basen können, wiewohl nicht ohne Schwierigkeit, krystallisirt erhalten werden. Die mit Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Beide Säuren liefern bei der trocknen Destillation dieselben Producte, nemlich Oleèn und Elaèn, Jahresbericht 1838, S. 355, auf welche ich bei den Producten der trocknen Destillation auch in diesem Jahresberichte wieder zurückkommen werde.

Ich erlaube mir nun, die hier von einem jungen und ausgezeichneten Chemiker aus einer sorgfältigen und mühsamen Arbeit gezogenen Resultate in eine genauere Untersuchung zu ziehen.

Das erste, was dabei in die Augen fälllt, sind die ungeraden Zahlen nach welchen in den Formeln die Wasserstoffatome aufgenommen sind, nemlich 71, 69, 67 und 63. Die ungerade Zahl in den Atomen des Wasserstoffs kommt allerdings vor, aber selten, und darf vielleicht niemals in hohen Zahlen vermuthet werden, da das Aequivalent des

Wasserstoffs ein Doppelatom ist. Ob diese ungeraden Zahlen richtig oder unrichtig sind, kann durch die Genauigkeit der Analyse kaum bestimmt werden, weil die Ausgleichung zu den nächsten geraden Zahlen, die darüber oder darunter sind, einen so geringen Unterschied in den Quantitäten von dem Wasser macht, welches mehr oder weniger erhalten werden müsste, dass es weniger beträgt, als unvermeidliche Beobachtungsfehler. Es ist also den Versuchen eines genauen Experimentators nicht Gewalt angethan, wenn man sich eine solche Aenderung seiner Berechnung gestattet. Versuchen wir zuvörderst für die drei festen Säuren, in deren Analysen die Zahlen 67, 69 und 71 als Atome des Wasserstoffs vorkommen, gerade die Zahl 70, so bekommt man auf den Kohlenstoff die doppelte Anzahl von Wasserstoffatomen, was eine polymerische Modification von der so oft in der Natur vorkommenden Grundverbindung CH darstellt. Dabei ist es dann der Fall, dass diese 3 Säuren ein gemeinschaftliches Radical = $C^{35}H^{70}$ oder 35CH haben, verbunden mit 3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff. Versuchen wir hiernach eine Berechnung der gefundenen Resultate, so ergibt sich, dass sie sich den Resultaten der Versuche besser nähert, als die aus Frémy's ungeraden Zahlen abgeleitete Berechnung. Folgendes zeigt die Vergleichung:

	Piotinige Säure.			Wasserhaltige Unterpiotinsäure.			Wasserfreie.		Piotinsäure.		
	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	78,6	35	78,407	73,82	35	73,803	35	76,174	73,71	35	74,065
Wasserstoff	12,9	70	12,801	12,46	72	12,395	70	12,437	12,20	70	12,092
Sauerstoff	8,5	3	8,792	13,72	5	13,797	4	11,389	14,07	5	13,843.

Es ist also ziemlich in die Augen fallend, dass diese 3 Säuren progressive Oxydationsgrade von einem und demselben Radical sind, woher die Nomenklatur abgeleitet ist, die ich für sie versucht habe. Sie bestehen dann aus:

Piotin . . .	$= C^{55}H^{70} = 35CH$.	Atomgewicht = 3112,114.
Piotinige Säure	$= C^{55}H^{70} + 3O$	Atomgewicht = 3412,114.
Unterpiotinsäure	$C^{55}H^{70} + 4O$	Atomgewicht = 3512,114.
Piotinsäure	$C^{55}H^{70} + 5O$	Atomgewicht = 3612,114.

Wollte man gegen diese Ansicht einen Einwurf davon hernehmen, dass die Piotinsäure und Unterpiotinsäure bei der trocknen Destillation Wasser und piotinige Säure liefern, wobei mit dem Sauerstoffgehalt ebenfalls der Wasserstoffgehalt zu der für die piotinige Säure berechneten Zahl 67 reducirt wird, so wäre, um einiges Gewicht darauf legen zu können, erforderlich, dass keine Kohlensäure entstände. Hierüber scheint keine Beobachtung gemacht worden zu sein. Inzwischen ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Bestandtheile des Radicals beitragen, um diese beiden Säuren zu ihrem niedrigsten Oxydationsgrade zu reduciren, und es ist möglich, dass in dieser Beziehung kein entscheidender Versuch gemacht werden kann, weil die piotinige Säure selbst sich nicht völlig unzersetzt verflüchtigen lässt. Die Hervorbringung der Unterpiotinsäure durch Vereinigung der Piotinsäure mit der piotinigen Säure, so übereinstimmend sie mit dem ist, was wir über die Säuren der unorganischen Radicale, des Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Antimons, von denen die zwei letzten aus Säuren mit 3 und mit 5 Atomen Sauerstoff entstehen, wissen, würde eine ausserordentlich ungewöhnliche Erscheinung sein, wenn da-

bei nicht bloss der Oxydationsgrad, sondern auch die Zusammensetzung des Radicals eine Veränderung erlitte.

Frémy hält die piotinige Säure für isomerisch mit der Margarinsäure. Aber dies scheint mir bei genauerer Prüfung der diese Säure betreffenden Analysen offenbar nicht der Fall zu sein. Nach einer der vorhergehenden ähnlichen Berechnung, die ich mit der aus Chevreul's Versuchen hergeleiteten relativen Zusammensetzung der Talgsäure und Margarinsäure angestellt habe, führte ich in der französischen Auflage meines Lehrbuchs an, dass die zu $C^{35}H^{67}O^{3}$ angenommene Zusammensetzung der Margarinsäure auf die Weise mit der der Talgsäure übereinstimme, dass von demselben Radical, welches in der Margarinsäure mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sei, in der Talgsäure 2 Atome mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden seien. Diese Ansicht ist wahrscheinlich richtig und ist, wie es scheinen will, ziemlich allgemein als solche angenommen worden. Aber daraus folgt nicht, dass die Zusammensetzung des Radicals darin richtig bekannt sei. Sie ist in den angeführten Formeln wahrscheinlich nicht richtig, weil Chevreul's Analysen von beiden Säuren weniger Wasserstoff geben, als aus der Formel folgt. In der Margarinsäure fand er 0,58 eines Procents zu wenig Wasserstoff; ein solcher Fehler ist für einen Beobachtungsfehler zu gross, besonders da die Analysen, wie sie mehrentheils angestellt werden, einen Beobachtungsfehler nach der entgegengesetzten Seite geben, und bei dem Versuch den unerhörten Verlust von 6½ Procent Wasser vom Gewicht der

verbrannten Säure ausweisen würden. Vergleicht man nun dies mit Bussy's Untersuchung der Destillationsproducte von margarinsaurer Kalkerde (Jahresbericht 1835, S. 353), wobei 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff in der Kalkerde zurückbleiben, und Margaron entsteht, welches dann 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger enthält als die Margarinsäure, so hat auch Bussy zu wenig Wasserstoff gefunden, um der Formel $C^{34}H^{67}O$ zu entsprechen. Aus *allen* diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Zahl 67 für die Wasserstoffatome in dem Radical der Margarinsäure und Talgsäure zu hoch ist. Chevreul's Analyse nähert sich vortrefflich $C^{35}H^{64}$, welche Formel die analytischen Resultate der Talgsäure so unbedeutend verändert, dass dies innerhalb der gewöhnlichen Beobachtungsfehler liegt. Inzwischen weist dieses Verhältniss aus, dass die Zusammensetzung des Radicals dieser Säuren einer Revision bedarf, und dass in der nun angenommenen Atomzahl des Wasserstoffs ein kleiner Fehler liegt.

In Betreff der Lipinsäuren bin ich Frémy's Rechnung, nach der sie als isomerisch betrachtet werden, gefolgt. Es ist leicht einzusehen, dass die Analyse der Paralipinsäure ein unrichtiges Resultat gegeben hat, welches im Wasserstoffgehalt um 0,9 eines Procents abweicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn sie isomerisch sind, ihr Radical $C^{35}H^{64} = C^{35}H^{32}$ ist, aber darüber kann ohne eine neue Analyse der Paralipinsäure nichts entschieden werden. Ihr vollkommen gleiches Verhalten bei der trocknen Destillation scheint jedoch die Isomerie auszuweisen. Sie werden beide in polymerische

Modificationen von CH verwandelt, wobei sie 3 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Sauerstoff $= 2\dot{C} + \dot{C}$ verlieren, und 32 CH übrig lassen. Wäre dann die Vermuthung über die Zusammensetzung des Radicals der Margarinsäure richtig, so enthielten diese Säuren ein gleich zusammengesetztes Radical, aber mit 1 Atom Sauerstoff mehr verbunden.

Oelsäure und Elaïdinsäure.

Laurent *) hat die Oelsäure einer ähnlichen Prüfung unterworfen, wie ich gewünscht habe, dass sie mit der Talgsäure und Margarinsäure vorgenommen werden möge. — Er ist von den ihm eigenthümlichen Ansichten ausgegangen, zufolge welcher für Säuren zusammengesetzte Radicale existiren, in welche der Sauerstoff als integrirender Bestandtheil in das Radical eingeht und eine entsprechende Anzahl von Aequivalenten des Wasserstoffs ersetzt **). Die Oelsäure, so wie ihre Zusammensetzung nach Chevreul's Analysen berechnet worden ist, wollte mit seinen Gesetzen in so fern nicht übereinstimmen, als nach diesen keine Säure organischen Ursprungs mehr als höchstens 3 Atome Sauerstoff enthalten darf. Enthält sie mehr, so sitzen die übrigen in dem Atom des Radicals, aber dahin sind sie nicht gekommen, ohne dass einige Wasserstoffatome sich entfernt und ihnen Platz gemacht haben. Das Radical der Oelsäure müsste von $C^{70}H^{140} = C^{70}H^{70}$ hergeleitet werden, und da sie 5 Atome Sauer-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 149.

**) Diese Idee hat ihren Grund in dem Verhalten des Benzoyls, welches, wiewohl es sich gegen Schwefel und Salzbilder wie ein Radical verhält, doch 2 Atome Sauerstoff enthält. Weiter unten werden wir darauf zurückkommen.

stoff enthält, so müssten aus dieser Verbindung nothwendig 4H in dem Radical gegen 4 Atome Sauerstoff vertauscht worden sein, so dass das Radical aus $C^{70}H^{132}O^{4}$ besteht. Hierzu kommt 1 Atom Sauerstoff, welches dasselbe in Säure verwandelt. Um auf experimentalem Wege zu untersuchen, wie sich dieses verhalte, verschaffte er sich eine Oelsäure aus Hammeltalg, destillirte $^2/_5$ ab, und analysirte sie durch Verbrennung. Das Resultat war:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,27	70	77,53
Wasserstoff	12,28	136	12,30
Sauerstoff	10,45	7	10,17.

Da die Säure in diesem Zustande 2 Atome Wasser enthält, so bleibt nach dessen Abzug für die Säure die Formel $C^{70}H^{132}O^{5}$. Diese Säure besteht also nicht aus $C^{70}H^{120}O^{5}$, wie dies aus Chevreul's Analyse derselben folgte. Laurent ist ein guter Experimentator; man darf nicht glauben, dass er sich bei seinem Versuche von der vorgefassten Meinung dahin habe führen lassen, aber man muss zur Bestimmung seines Urtheils immer unpartheiische Prüfung abwarten, denn der Unterschied zwischen den Resultaten beider ist zu gross. Nach der Art, nach welcher wir diese Verbindungen betrachten, weist Laurent's Analyse eine Verbindung aus, die der Formel $2C^{35}H^{33}+5O$ entspricht.— Er hat ferner die Bemerkung gemacht, dass, wenn die Oelsäure aus Talg oder Baumöl, so wie auch ihre Verbindung mit Aethyloxyd *), mit salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen und 24 Stunden sich überlassen wird, sich die Säure in Elaïdinsäure

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 298.

verwandelt. Dies findet dagegen mit der Oelsäure aus Leinöl nicht statt, die also nicht dieselbe Säure zu sein scheint und also von dieser Seite eine besondere Untersuchung verdient.

Elaïdinsäure. Laurent hat ausserdem die wasserhaltige Elaïdinsäure (Jahresbericht 1834, S. 287), deren Zusammensetzung unbekannt war, analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,40	35	76,446
Wasserstoff	12,27	68	12,122
Sauerstoff	11,33	4	11,432.

Durch Versuche hat er sich überzeugt, dass davon 1 Atom Wasser abgezogen werden muss, worauf für die Säure $C^{35}H^{66}+3O$ übrig bleibt. Ihr Atomgewicht ist $=3499,7$, von dem er sich durch die Analyse des zweifach elaïdinsauren Natrons, welches ausserdem 1 Atom Wasser enthält, überzeugt hat. Es ist klar, dass Elaïdinsäure und Oelsäure dasselbe Radical haben, und dass die Oelsäure $2C^{35}H^{66}+5O$ ist, woraus weiter folgen muss, dass die Oelsäure eigentlich *Unterelaïdinsäure* genannt werden sollte.

Laurent*) hat ferner die fetten Säuren analysirt, welche aus Ricinussöl erhalten werden, und die von Bussy und Lecanu entdeckt und *Acide ricinique* und *Acide margaritique* genannt worden sind. Er hat sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Acide ricinique			Acide margaritique		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	73,5	35	72,8	70,5	35	70,6
Wasserstoff	10,0	64	10,8	10,9	64	10,9
Sauerstoff	16,5	6	16,4	18,6	7	18,5.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 178.

Nimmt man an, dass die erstere 1 Atom und die letztere 2 Atome Wasser enthalte, so ist die Acide ricinique $= C^{35}H^{62} + 5O$, und die Acide margaritique $= C^{35}H^{60} + 5O$.

Diese Versuche, verglichen mit den vorhergehenden, scheinen eine Reihe von Radicalen für die fetten Säuren darzulegen, die alle darin mit einander übereinstimmen, dass sie 35 Atome Kohlenstoff enthalten, verbunden mit Aequivalenten von Wasserstoff in abnehmender Folge.

Piotin	$= 35C + 35H$
Elaïn- und Elaïdin-Radical	$= 35C + 33H$
Lipin-Radical	$= 35C + 32H$
Ricin-Radical	$= 35C + 31H$
Margaritin-Radical . . .	$= 35C + 30H$.

Nach den angeführten Wahrscheinlichkeiten würde mit dem Lipin-Radical dann auch das Radical der Margarinsäure und Talgsäure eine gleiche Zusammensetzung haben. Diese Verhältnisse verdienen viel Aufmerksamkeit.

Diese Betrachtungen veranlassen immer die Frage: Welche Säure war in dem Oel enthalten, wenn dieses durch eine Basis in Glycerin und gewisse fette Säuren, oder durch Schwefelsäure in Glycerin und andere fette Säuren zersetzt wird? Dies dürfte in Zukunft durch genaue Analysen der Oele mit völliger Sicherheit entschieden werden können; aber so wie die Sache jetzt steht, kann es nicht sicher bestimmt werden. Frémy scheint die Margarinsäure als eine der in dem Oel enthaltenen primitiven Säuren betrachtet zu haben. Dann entstehen von dem Gesichtspunkt, von welchem aus er ihre Zusammensetzung betrachtet, zwei von seinen Säuren durch Addition von

Wasser. Aber die Frage kann auch umgekehrt werden. Piotinigsaures und piotinsaures Glycerin können in dem Oel enthalten sein, und wenn die Base die Verbindung zersetzt, können Wasser oder Kohlensäure abgeschieden werden, um eine Säure zu bilden, zu welcher die Base eine grössere Verwandtschaft hat. Die Zusammensetzung kann nicht eher als völlig richtig betrachtet werden, bis diese Fragen sicher entschieden sind, und alle Umstände vollkommen an einander passen, wie man sie auch drehen mag. — Wir sind dem Rechten sehr nahe, aber auf dem ganz genauen Punkt stehen wir wahrscheinlich nicht.

Producte von der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure.

Laurent*) hat die Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Oelsäure gebildet werden, untersucht und hat gefunden, dass dadurch unter ungleichen Umständen nicht weniger als 8 Säuren hervorgebracht werden können, von denen einige neu sind; ausserdem entstehen noch mehrere andere Körper, die er aber nicht genauer beachtet hat.

Elaïdinsäure.

1. *Elaïdinsäure* entsteht, wenn die Oelsäure mit Salpetersäure gekocht wird. Wenn die Oelsäure unter tumultuarischer Einwirkung gefärbt, verdickt und am Ende harzähnlich wird, so ist die Operation zur Hervorbringung der Elaïdinsäure missglückt. Wenn aber nach einer kurzen heftigeren Einwirkung sich diese allmälig vermindert, und die Oelsäure sich flüssig erhält, so erstarrt die Säure nach einem 6 bis 24stündigen Kochen beim Erkalten zu einer krystallinischen, mit schönen Schuppen angefüllten Masse. Sie ist dann zu

*) Ann. de Ch. et de Phys., LXVI. 154.

Elaïdinsäure oxydirt, die durch wiederholte Krystallisationen mit Alkohol gereinigt werden kann. Die Bildung von Elaidinsäure ist aus dem vorhergehenden erklärt.

2. *Oenanthsäure*, (Jahresb. 1838, S. 325) wurde auf folgende Weise erhalten: 200 bis 300 Grammen Oelsäure wurden mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke 2 bis 3 Stunden digerirt. Die Säure wurde abgegossen, die ungelöste fette Säure in ihrer doppelten Gewichtsmenge Alkohol gelöst, die Lösung mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure vermischt und gekocht. Dadurch verwandelten sich die fetten Säuren in Aethyloxydverbindungen und mit dem Alkohol destillirte oenanthsaures Aethyloxyd ab, von dem durch Umdestillirungen mit neuem Alkohol neue Quantitäten erhalten wurden, auf welche Weise es von ölsaurem und elaïdinsaurem Aethyloxyd geschieden werden konnte. Die Abscheidung der Oenanthsäure von dem Aethyloxyd ist bekannt. Die Bildung der Oenanthsäure wird auf folgende Weise erklärt. 1 Atom Oelsäure besteht aus $70C + 132H + 5O$. Die Oenanthsäure besteht aus $14C + 26H + 2O$, was mit 5 multiplicirt $= 70C + 130H + 10O$ gibt. Hiernach scheint es zur Bildung von 5 Atomen Oenanthsäure aus 1 Atom Oelsäure nur der Wegnahme von 2 Atomen Wasserstoff und der Hinzufügung von 5 Atomen Sauerstoff zu bedürfen. Sie gehört also zu denen, die durch eine sehr begränzte Einwirkung der Salpetersäure hervorgebracht werden. Oenanthsäure.

3. *Korksäure*. 200 bis 300 Grammen wurden in einem Destillationsgefäss unter Kohobation mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure 12 Korksäure.

Stunden lang gekocht und dies 6 bis 7 Mal mit neuen Portionen von Salpetersäure wiederholt, die jedes Mal von der Oelsäure abgegossen und mit einander vermischt wurde. Als auf diese Weise $^4/_5$ von der Oelsäure verschwunden waren, wurde die Operation unterbrochen und die erhaltenen Lösungen in Salpetersäure verdunstet, bis $^1/_4$ davon noch übrig war; nach dem Erkalten und 12stündigen Stehen wurde dieses fast ganz erstarrt gefunden. Die Flüssigkeit wurde ausgedrückt, und das Abgesetzte ein Paar Mal mit kaltem Wasser abgespült. Die Mutterlauge und das Spülwasser enthalten mehrere neue Säuren, deren nachher erwähnt werden soll, und das Abgesetzte besteht aus Korksäure und einer neuen Säure, der Azelainsäure, nebst einem bloss mechanisch eingemengten eigenthümlichen, in Salpetersäure löslichen Oel.

Die Masse wurde in ihrer 20fachen Gewichtsmenge warmen Wassers aufgelöst und 12 Stunden lang in einer Temperatur von $+50^0$ bis $+60^0$ erhalten, um dem Oel Gelegenheit zu geben, sich abzuscheiden, worauf die Lösung davon getrennt wurde. Während dem Erkalten schoss die Korksäure und Azelainsäure an, und ein wenig Oel schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, was abgenommen wurde. Die beiden angeschlossenen Säuren wurden durch Aether getrennt, indem dieser in der 2 oder 3fachen Volummenge angewandt wurde. Der Aether löste alle Azelainsäure, aber auch nicht unbedeutend von der Korksäure auf. Der ungelöste Theil der Korksäure wurde darauf ein Paar Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht Salpetersäure gekocht,

um die fremden Einmischungen, welche darin noch zurückgeblieben sein konnten, zu zerstören. Sie besass nun alle Eigenschaften der Korksäure, und 3 wohl übereinstimmende Analysen zeigten, dass sie die Zusammensetzung der Korksäure $= C^8H^{12}O^5 + \dot{H}$ hatte.

4. *Azelainsäure* ist in der Aetherlösung enthalten, die bei der Reinigung der vorhergehenden Säure erhalten wurde, aus der sie schwierig rein zu bekommen ist. Laurent liess den Aether wegdunsten, goss kalten Aether darauf und schied ihn wieder ab, sobald er ungefähr die Hälfte aufgelöst hatte. Dann liess er ihn verdunsten, goss ihn, wenn er ¼ und ⅕ vom ersten Gewicht der Masse noch aufgelöst enthielt, ab und verdunstete ihn. Beim Erkalten wurde die Säure als eine krystallisirte opake Masse von mattem Bruch angeschossen erhalten. Sie ist leichter schmelzbar als die Korksäure und kann unverändert destillirt werden. Ihre Unterscheidungszeichen von dieser bestehen darin, dass ihr Ammoniaksalz durch Vermischung mit Chlorbarium, Chlorcalcium und Chlormagnesium keinen Niederschlag gibt, selbst wenn Alkohol zugesetzt wird, was aber mit dem korksauren Ammoniak stattfindet, welches auf Zusatz von Alkohol einen, im Anfange fast durchscheinenden Niederschlag des korksauren Erdsalzes bildet. Mit den Salzen von Blei, Silber und Quecksilber, gibt das azelainsaure Ammoniak weisse Niederschläge. Die krystallisirte Säure fand Laurent zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,7	5	55,5
Wasserstoff	8,1	18	8,1
Sauerstoff	36,2	5	36,4

$= C^5H^{16}O^4 + \dot{H}$. Laurent befürchtet jedoch, dass die von ihm analysirte Säure nicht bestimmt von Korksäure frei gewesen sei.

Pimelinsäure. 5. *Pimelinsäure.* Diese Säure ist in der sauren Mutterlauge enthalten, aus welcher die Korksäure und Azelainsäure angeschossen ist, so wie in dem Wasser, womit diese abgewaschen wurden, in welchem sie mit noch 3 anderen Säuren vermischt ist. Laurent nennt 2 davon *Adipinsäure* und *Lipinsäure*, und hat die dritte unbenannt gelassen. Um die Pimelinsäure zu erhalten, verdunstet man die vermischten Flüssigkeiten in mehreren Abschnitten und lässt sie krystallisiren. Zuerst schiesst Korksäure an. Darauf die Pimelinsäure, die man dem Ansehen nach wohl nicht von der Korksäure unterscheiden kann, die aber, wenn man mit einem zusammengeschmolzenen Glasrohr auf die Krystalle in der Flüssigkeit drückt, sich dadurch zu erkennen gibt, dass man sie als Sandkörner fühlt, während die Korksäure dem Glasrohr keinen Widerstand leistet, sondern sich wie Fett fühlt. Die Pimelinsäure schiesst langsam an, sie bedarf 3 Tage bis zur Beendigung ihres Anschiessens. Setzt man die Verdunstung zu weit fort, so bekommt man am Ende Adipinsäure. Um die körnig angeschossene Pimelinsäure frei von Korksäure zu bekommen, spült man die losen Schuppen der Korksäure mit kaltem Wasser ab, mit dem sie mechanisch weggeführt werden, worauf das davon etwa noch rückständige durch ein schnelles Abspülen mit kaltem Alkohol weggenommen wird. Der Alkohol löst nämlich die Schuppen der Korksäure sogleich auf, wirkt aber langsamer auf die Körner der Pimelin-

säure, die dann in kochendem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt wird.

Die Säure wird dann farblos erhalten, in Körnern von der Grösse eines Stecknadelknopfs, die sich unter dem Microscop aus Krystallen von unkenntlicher Form zusammengesetzt zeigen; sie schmeckt deutlicher sauer wie die Korksäure, verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei + 114° und erstarrt zu einer undurchsichtigen Masse, welche aus strahligen Gruppen zusammengesetzt ist. Die Korksäure erstarrt dagegen in langen glänzenden Nadeln, die nach allen Richtungen gehen. Sie kann unverändert überdestillirt werden, ist leichtlöslich in kochendem Wasser und bedarf bei + 18° zu ihrer Auflösung 35 Theile Wasser. Unter Beihülfe von Wärme wird sie von Alkohol, Aether und Schwefelsäure aufgelöst. Ihr Ammoniaksalz gibt mit den Salzen von Baryterde, Strontianerde, Zink und Mangan keine Niederschläge, aber mit den Salzen von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxyd bildet es Niederschläge. Sie wurde zusammen gesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,52	7	52,96
Wasserstoff	7,50	12	7,42
Sauerstoff	39,98	4	39,62

Die Analyse ihres Barytsalzes zeigte, dass sie 1 Atom Wasser enthält = $C^7H^{10}O^3 + \dot{H}$.

6. *Adipinsäure.* Die Mutterlauge, aus welcher die Pimelinsäure angeschossen ist, enthält viele freie Salpetersäure, die in der Wärme nicht abgeraucht werden kann, weil die Masse davon geschwärzt wird. Man muss sie vorsichtig abrau- Adipinsäure.

chen und lange hinstellen, um das Anschiessen abzuwarten, bevor man aufs Neue abdunstet. Die Krystalle werden mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und dieses zu der Mutterlauge gegossen, die aufs Neue concentrirt wird, so lange sie Krystalle liefert. Am Ende bleibt ein Liquidum zurück, das von Salpetersäure und einer sehr leichtlöslichen Säure, welche Laurent nicht genauer zu untersuchen Gelegenheit gehabt hat, ausgemacht wird. Die erhaltenen Krystalle werden aufs Neue umkrystallisirt und lassen dann am Ende ein wenig mehr von der Mutterlauge. Bei ihrer Wiederauflösung in Wasser wird ein wenig mehr von demselben in Salpetersäure löslichen Oel abgeschieden, welches bei der Abscheidung der Korksäure erhalten wurde. Die umkrystallisirten Säuren sind braun. Aether löst sie in der Wärme auf mit Zurücklassung des Braunen. Man verdunstet die Hälfte des Aethers, giesst ihn dann von dem Angeschossenen ab und läst den abgegossenen Aether besonders bis zur Trockne verdunsten. Beide Krystallmassen werden für sich in kochendem Alkohol aufgelöst, welche Lösungen, wenn man sie langsam an der Luft verdunsten lässt, Krystalle absetzen. Sie setzen dann theils Körner, theils lange Lamellen ab: die ersteren sind die Adipinsäure, die letzteren die Lipinsäure, und am Ende bleibt in der Lösung ein wenig von der nicht untersuchten Säure aufgelöst zurück. Man scheidet die verschiedenen Krystalle mechanisch und sucht durch wiederholte Umkrystallisirungen ihre chemische Trennung zu vollenden.

Die Adipinsäure krystallisirt in Warzen, die

oft nach oben zu platt sind, weil sie sich in der Oberfläche der Flüssigkeit absetzen, und bestehen aus strahlig zusammengefügten Krystallen. Sie ist schwierig farblos zu erhalten, und gleicht im Aeusseren der Pimelinsäure, die jedoch immer ohne den Stich ins Braune ist. Sie schmeckt weniger sauer, wie diese, schmilzt bei + 130° und krystallisirt beim Erhalten in grossen, platten Nadeln. Sie kann unverändert überdestillirt werden. In kochendem Wasser ist sie leicht löslich, und sie scheint in kaltem Wasser leichtlöslicher zu sein, als die Pimelinsäure. Unter Beihülfe von Wärme ist sie auch leichtlöslich in Alkohol und Aether. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln und fällt nicht die Salze von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd, Kupferoxyd und Bleioxyd. Der Umstand, dass sie die Blei- und Kupfer-Salze nicht fällt, unterscheidet sie chemisch von der Pimelinsäure, deren Salze damit Niederschläge geben. Mit Eisenoxydsalzen gibt sie einen ziegelrothen Niederschlag; mit Silbersalz einen weissen, der jedoch etwas in Wasser auflöslich ist. Die krystallisirte Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,77	6	49,78
Wasserstoff	6,88	10	6,77
Sauerstoff	43,35	4	43,45.

Nach der Analyse des Barytsalzes ist sie $= C^6H^8O^3 + \dot{H}$. Laurent bemerkt, dass sie mit oxalsaurem Aethyloxyd gleich zusammengesetzt ist.

7. *Lipinsäure.* Laurent hat hier denselben Namen gegeben, welchen ich im Vorhergehenden

(S. 293) für eine andere Säure vorgeschlagen habe. Ich war da noch unbekannt mit Laurent's Arbeit, die mir erst während des Drucks dieses Jahresberichts zur Hand kam. Der Name einer der beiden Säuren muss natürlicherweise verändert werden. Die Bereitung ist so eben angeführt. Diese Säure unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ihre länglichen, scharf zugespitzten Krystallblätter, die gewöhnlich zu Gruppen vereinigt sind, in deren Mitte sich eine etwas dickere Krystallmasse befindet. Sie schmilzt leicht, raucht dabei stark und erstickend, und erstarrt faserig, mit abgesetzten sublimirten Krystallen auf den erstarrten. In einer Retorte kann sie unverändert sublimirt werden in langen Nadeln, die Prismen mit rectangulärer Basis sind. Wenn aber die Hitze sehr langsam gesteigert wird, so verliert sie zuerst Wasser und sublimirt dann wasserfrei. Diese schmilzt erst zwischen $+140^0$ und $+145^0$. Die Lipinsäure ist leichter löslich in Wasser, als eine der vorhergehenden. Auch wird sie leicht von Alkohol und Aether aufgelöst, und krystallisirt am regelmässigsten aus Alkohol. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln. In den Lösungen der Salze von Baryterde, Strontianerde und Kalkerde bildet es nach einer Weile krystallische Niederschläge, aber es fällt nicht die Salze von Talkerde und Mangan. Die Salze von Eisen Kupfer und Silber werden dadurch gefällt.

Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,15	5	41,00
Wasserstoff	5,50	8	5,36
Sauerstoff	53,35	5	53,64

und ist $= C^8H^6O^4 + \dot{H}$. Der Wassergehalt ist jedoch nicht durch die Analyse eines Salzes bestimmt.

8. *Azoleinsäure* macht den Theil der Oelsäure aus, welcher bei der Bereitung der vorhergehenden in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit in der Salpetersäure ungelöst zurückblieb. Während der Destillation wird sie zersetzt und sie lässt sich nicht auf diese Weise reinigen. Zur Reinigung wurde sie mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, wodurch azoleinsaures Aethyloxyd gebildet wurde; aber auch dieses erträgt keine fortgesetzte Temperatur, ohne geschwärzt zu werden, und zersetzt sich, gleichwie die Säure allein. Als ⅕ der Aethyloxydverbindung übergegangen war, wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zersetzt, woraus die Säure durch Salzsäure gefällt und dann mit Wasser gewaschen wurde. Sie bildet eine öläbnliche Flüssigkeit, die nicht genauer beschrieben worden ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus: Azoleinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,68	13	63,86
Wasserstoff	10,71	26	10,30
Sauerstoff	25,61	4	25,84.

Darnach wird die Zusammensetzung zu $C^{13}H^{24}O^3 + \dot{H}$ gegeben. Ueber die Sättigungscapacität sind keine Versuche angestellt worden.

Wir haben hier also auf einmal 5 neue Säuren. Obgleich man jedoch wünschen könnte, dass bei der Bestimmung ihrer Zusammensetzung, besonders ihrer Sättigungscapacität, mit strengerer Prüfung zu Werke gegangen sei, so muss man

doch mit Recht die Ueberlegung und Beharrlichkeit rühmen, so viele in so geringem Grade sich von einander unterscheidende Körper unterschieden zu haben. Da es immer interessant ist, über die Hervorbringung dieser Säuren aus der Oelsäure nachzudenken, so stelle ich hier zur Vergleichung die Formeln ihrer von Laurent gefundenen Zusammensetzung zusammen. Dass die Elaïdinsäure ein höherer Oxydationsgrad des Radicals der Oelsäure ist, wurde schon vorhin erwähnt; alle die übrigen sind dadurch entstanden, dass das Elaïdinradical unter grossem Verlust von Wasserstoff in andere Radicale von weniger zahlreichen Atomen zerfallen ist.

Lipinsäure	$C^5H^6 + 4O$
Azelainsäure	$C^5H^{16} + 4O$
Adipinsäure	$C^6H^8 + 3O$
Pimelinsäure	$C^7H^{10} + 3O$
Korksäure	$C^8H^{12} + 3O$
Azoleinsäure	$C^{13}H^{24} + 3O$
Oenanthsäure	$C^{14}H^{26} + 2O$.

Laurent führt ausser der bereits bemerkten Gleichkeit in der Zusammensetzung zwischen der Adipinsäure und dem oxalsauren Aethyloxyd an, dass Korksäure und adipinsaures Methyloxyd, und Pimelinsäure und brenzweinsaures Methyloxyd dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Oenanthsäure im Brantwein.

Die Oenanthsäure ist von Mulder*) in dem Brantwein und in dem, bei der Brantweinbereitung erhaltenen Fuselöl gefunden worden.

Aus dem Brantweinfuselöl bekommt man sie, wenn dasselbe in einer concentrirten Lauge von

*) Poggend. Ann. XLI, 587.

Kalihydrat aufgelöst wird. Die klare Lösung wird abgegossen, darauf mit Wasser verdünnt und destillirt, so lange noch etwas Oel mit den Wasserdämpfen übergeht. Von diesem Oel werde ich bei den flüchtigen Oelen in dem Artikel Fuselöl besonders reden.

Uebersättigt man die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, die von oenanthsaurem und kohlensaurem Natron ausgemacht wird und ausserdem eine kleine Portion Kupferoxyd aus dem Fuselöl enthält, mit verdünnter Schwefelsäure, so schwimmt die Oenanthsäure in Gestalt eines Oels auf der Flüssigkeit. Mulder bringt diese Säure in die Klasse der fetten Säuren, denen sie in Betreff ihrer Eigenschaften auch wohl am meisten gleicht. Durch viele Analysen, sowohl der Säure, wie auch mehrerer von ihren Salzen, hat er gefunden, dass sie vollkommen die von Liebig und Pelouze für diese Säure gefundene Zusammensetzung $= C^{14}H^{26}O^{2}$ hat.

Dieser ölähnliche Körper ist $= {}^{14}_{26}\dot{O}e + 2\dot{H}$, d. h. er enthält die Säure mit 2 Atomen Wasser verbunden. Er ist farblos, klar, und hat bei $+12^{0}$ ein specif. Gewicht von 0,881.

Wird er in Alkohol aufgelöst und die Lösung schnell verdunstet, so setzt der Alkohol eine butterähnliche Masse ab, welche nach Mulder die Säure mit nur 1 Atom Wasser verbunden ist. Mulder hat die Güte gehabt, mir von den Praeparaten, die er durch die Zersetzung des Fuselöls erhalten hat, Proben mitzutheilen. Nach dem Ansehen dieser Körper kann die Vermuthung gerechtfertigt werden, dass er nichts anderes ist, als das Gemisch der flüssigen Säure mit 2 Atomen

Wasser und wasserfreie Säure in feinen krystallisirten Theilen.

Wird die Lösung in Alkohol der langsamen Verdunstung in einem hohen cylindrischen Glas überlassen, so setzt sie wasserfreie Säure in Krystallen auf dem Boden ab, und auf der Oberfläche schwimmt ein Oel, welches unverändert zu sein scheint.

Erhitzt man das ölartige Hydrat, so geht Wasser weg und wasserfreie Säure bleibt zurück. Auch Chlorcalcium nimmt das Wasser daraus weg und bildet wasserfreie Säure und feuchtes Chlorcalcium. Bringt man geschmolzene, wasserfreie Säure in die flüssige Verbindung, so theilt sie sich in Wasser und krystallisirte Säure.

Diese Säure theilt die Eigenschaft der fetten Säuren, mit Basen schwierig zu neutralen Verbindungen vereinigt zu werden. Wasser zersetzt sie sogleich in saure Salze und scheidet einen Theil der Base als Hydrat ab, indem sie dabei Salze von vielen Sättigungsgraden hervorzubringen scheint. Mulder analysirte ein Silbersalz und ein Kupfersalz, die mit 2 Atomen Basis und 5 Atomen Säure übereinstimmten, ein anderes Silbersalz schien aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Säure zu bestehen, ein Bleisalz bestand aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Säure. — Eine Auflösung der sublimirten Säure in Alkohol fällte aus salpetersaurem Silberoxyd ein Salz, welches aus 1 Atom Basis und 7 Atomen Säure bestand.

Wird Fuselöl, ohne vorhergegangene Destillation mit Wasser, erhitzt, so geht gegen das Ende das Bihydrat der Oenanthsäure über, und, wenn dieses sich zu zeigen aufhört, so sublimirt ein festerer Körper, welchen Mulder aus 2 Atomen

Säure und 1 Atom Wasser bestehend fand. Am Ende kommt wasserfreie Säure.

Pflanzenbasen. Neue Pflanzenbase. Jervin.

E. Simon *) hat in der Wurzel von Veratrum album eine neue vegetabilische Salzbasis gefunden. Ihre Ausscheidung geschieht auf folgende Weise: das Alkoholextract der Wurzel wird mehrere Male mit einem salzsäurehaltigen Wasser ausgekocht. Die vermischten Lösungen werden mit kohlensaurem Natron, welches frei von Schwefelsäure sein muss, gefällt. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Veratrin und der neuen Salzbasis enthält, wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, und darauf der Alkohol, jedoch nicht vollständig, abdestillirt, worauf die Masse während dem Erkalten krystallinisch erstarrt; dann presst man daraus den Alkohol, welcher hauptsächlich Veratrin enthält, befeuchtet den Rückstand wieder mit Spiritus und presst ihn auf's Neue, worauf derselbe die neue Basis ziemlich rein ist. Die Alkohollösungen enthalten beide Basen. Auf folgende Weise werden sie leicht von einander getrennt: Die Lösung wird bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, worin er sich auflöst, aber beim Erkalten der Lösung fällt das schwefelsaure Salz der neuen Basis nieder. Wenn nicht alles dabei aufgelöst wird, so giesst man die erkaltete Lauge wieder auf das Ungelöste und kocht, so lange auf diese Weise etwas aufzulösen und wieder abzusetzen übrig ist. Das Veratrinsalz bleibt in der Auflösung zurück. Das gefällte schwefelsaure Salz wird durch Kochen mit koh-

*) Poggend. Ann. XLI, 569.

lensaurem Natron zersetzt, wobei die Base ungelöst bleibt. Sie hat nach der spanischen Benennung des Gifts dieser Wurzel den Namen *Jervin* erhalten. Ihre Eigenschaften sind: Sie krystallisirt aus ihrer Lösung in Alkohol. Der Geschmack ist nicht angegeben. Mit Schwefelsäure Salpetersäure und Salzsäure bildet sie in kaltem Wasser schwerlösliche, aber in kochendem Wasser und in Alkohol löslichere Salze. Das schwefelsaure Salz ist das schwerlöslichste. Freie Säure vermehrt nicht die Löslichkeit. Mit Phosphorsäure und Essigsäure bildet das Jervin lösliche Salze, aus welchen es durch die drei vorhergehenden Säuren gefällt wird.

Bereitung des Aconitins.

Das Aconitin, welches in England als wirksames Mittel gegen den Gesichtsschmerz, äusserlich in Gestalt von Salbe, in Ruf gekommen ist, wird daselbst nach Morson *) auf folgende Weise bereitet: das Alkoholextract wird mit Wasser und Schwefelsäure behandelt und die filtrirte Lösung mit kaustischem Ammoniak, in sehr geringem Ueberschuss zugesetzt, gefällt. Das gefällte Aconitin wird in Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, worauf es nach Verdunstung des Aethers rein zurückbleibt. Wärme darf bei dieser Operation gar nicht angewandt werden.

Berthemot **) befolgt eine beinahe gleiche Extractionsmethode, aber er fällt die saure Flüssigkeit, die mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Alkoholextract erhalten wird, mit Kalkerdehydrat, und kocht den erhaltenen Niederschlag nach dem

*) Poggend. Ann. XLII, 175.

**) Pharmac. Centralblatt, 1837, 733.

Waschen, mit Alkohol aus. Dieser wird wieder abdestillirt, das Aconitin aufs Neue in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle entfärbt und mit Ammoniak ausgefällt, wobei es jedoch immer mit dem vermischt erhalten werden muss, was die saure Flüssigkeit aus der Kohle ausgezogen haben kann. In dieser Beziehung ist die englische Methode besser.

Atropin.

Richter *) hat folgende Methode zur Bereitung des Atropins angegeben: die Belladonnawurzel wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung mit guter Hefe drei Tage lang bei + 20° bis + 25° stehen gelassen und, nachdem die Gährung vor sich gegangen ist, filtrirt. Wird sie beim Aufkochen getrübt, so filtrirt man sie noch ein Mal, und verdunstet sie dann im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Honigs. Darauf setzt man für jedes angewandte Pfund der Wurzeln eine Unze Ammoniak und ½ Unze Alkohol von 0,833 hinzu, womit die Masse in einem verschlossenen Gefäss sehr wohl umgeschüttelt und zur wechselseitigen Einwirkung 24 Stunden lang stehen gelassen wird. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Consistenz eines Extracts abdestillirt, dieses Extract in Alkohol von 0,833 gelöst und mit so viel höchst concentrirtem Ammoniak vermischt, dass es den Geruch desselben bekommt. Diese Lösung wird mit Aether vermischt, welcher daraus eine zähe, extractähnliche Masse fällt, die man abscheidet, und darauf aus der nun fast farblosen Flüssigkeit den Alkohol und Aether abdestillirt. Behandelt man

*) Journ. für pract. Chemie, XI, 29.

den Rückstand, welcher atropasaures Atropin ist, mit kaustischem Ammoniak, so zieht dieses daraus die Atropasäure und lässt das Atropin zurück, welches mit wenigem, ammoniakhaltigen Wasser gewaschen, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und dann aus der farblosen Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Die ammoniakalische Lösung in Wasser enthält atropasaures Ammoniak, sie wird zur Austreibung des Ammoniaks mit Kalihydrat vermischt, verdunstet, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, mit Thierkohle entfärbt, zur Trockne verdunstet, die Masse mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, verdunstet und krystallisiren gelassen; die Säure schiesst dann in langen, spitzen Krystallen an. Sie lässt sich unverändert subliniren und gleicht also der Benzoësäure, fällt aber nicht, wie diese, die Eisenoxydsalze.

Aus der zur Entfärbung angewandten *Kohle* zieht kochender Alkohol die ins Blaue schillernde Substanz, von der man nicht bestimmt weiss, ob sie Aesculin oder eine durch die Zersetzung des Atropins gebildete Substanz ist.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker, Verbindung desselben mit Basen.

Ich führte oben S. 279, an, dass der Traubenzucker durch Basen zersetzt werde, der Rohrzucker dagegen sich damit verbinde. — Dieses Verhalten ist durchaus nicht neu. Bereits im Jahre 1813 stellte ich bei den Versuchen über die Analyse des Zuckers seine Verbindung mit Bleioxyd dar, und zeigte, dass 1 Atom von letzterem aus dem krystallisirten Zucker 1 Atom Wasser austreibt, und dass der Sauerstoff des Zuckers sich zu dem des Oxyds wie 5 : 1 verhalte. Spä-

ter ist dies nicht wieder der Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gewesen. Neuerlich hat Hunton *) diesen Gegenstand verfolgt. Er fand, dass wenn man eine concentrirte Lösung von Rohrzucker mit mehr Kalkerdehydrat, als sie auflösen kann, digerirt, die filtrirte Lösung mit Alkohol fällt und den Niederschlag mit Alkohol wäscht, man ein Kalkerde-Saccharat bekommt, welches aus 2 Atomen Kalkerde, 1 Atom Zucker und 3 Atomen Wasser besteht $= \dot{Ca}^2 C^{12} H^{20} O^{10} + 3\dot{H}$.

Wird diese Verbindung in Wasser aufgelöst und mit Kupferoxydhydrat digerirt, so färbt sich die Lösung blau und lässt nach dem Eintrocknen (im luftleeren Raum) einen blauen, krystallinischen, an der Luft unveränderlichen Körper, der aus 1 Atom Kupferoxyd vereinigt mit der vorhergehenden Verbindung besteht $= \dot{Ca}^2 \dot{Cu} + C^{12} H^{20} O^{10} + 3\dot{H}$.

In Wasser aufgelöst verträgt sie das Kochen in einem Gefäss von breiter Fläche, ohne dass Kupferoxydul gefällt wird; aber in einem schmalen Gefäss, z. B. in einem Glasrohr, bildet sich etwas Oxydul und, bei Zusatz von freiem Zucker, bildet es sich in Menge.

Entsprechende basische Verbindungen werden auch gebildet, wenn man gefälltes Bleioxyd und Eisenoxydul mit der Auflösung des Kalksaccharats digerirt. Das Hydrat des Eisenoxyds wird zu Oxydul reducirt und liefert dann die Oxydulverbindung. Sie sind beide löslich und enthalten 2 Atome Kalkerde und 1 Atom Metalloxyd auf 1

*) L. and. E. Phil. Mag. XI, 152.

Atom Zucker. Die Lösung der Bleiverbindung ist blassgelb. Die Lösung der Eisenoxydulverbindung setzt, so wohl in offenen, als in verschlossenen Gefässen, ein Doppelcarbonat von Kalkerde und Eisenoxydul ab.

Kali, Natron, Baryterde und Strontianerde bilden entsprechende Verbindungen von einfachen und doppelten Saccharaten.

Als der Zucker mit Wasser und Kupferoxydhydrat zuerst in der Kälte und darauf im gelinden und kurzem Kochen behandelt wurde, löste sich in dem Zucker nichts auf, aber die blaue Farbe des Hydrats erhielt sich, zum Beweis, dass es nicht, wie sonst, beim Kochen sein Wasser verlor, ungeachtet, der Kochpunkt der Zuckerlösung höher ist, als der des Wassers. In dem Zucker fand sich keine Spur von Kupfer aufgelöst. Aber Hunton vergass zu versuchen, ob nicht Zucker in der blauen Kupferverbindung war, was wahrscheinlich der Fall gewesen ist. Durch anhaltendes Kochen wurde das Oxydhydrat langsam zu Oxydulhydrat reducirt, welches vielleicht ebenfalls Zucker, oder die Producte von seiner Zerstörung chemisch verbunden enthielt.

Die nun angeführten Versuche veranlassen eine sehr wichtige Frage in Betreff des Atomgewichts vom Zucker. Auf den Grund meiner Versuche, wobei 1 Atom Wasser gegen 2 Atome Bleioxyd ausgetauscht wurde, haben wir angenommen, dass der Zucker aus $C^{12}H^{20}O^{10}$ bestehe, und dass dies 1 Atom Zucker sei. Aber von jenen 2 Verbindungen kann die eine sehr wohl ein Bisaccharat von Wasser, und die andere ein Saccharat von Bleioxyd sein. Hunton's Analyse der löslichen Kalkerde-

verbindung und auch meine Analyse des unlöslichen Bleioxydsaccharats zeigten Ca $C^6H^{10}O^5$ und Pb $C^6H^{10}O^5$, und dazu addirt sich in den basischeren Verbindungen, wie es mit elektronegativen Körpern, die 5 Atome Sauerstoff enthalten, gewöhnlich ist, noch ½ Atom Basis $= 3$ Basis $+ 2$ elektronegativer Körper. Die Verbindung $C^{12}H^{20}O^{10}$ kann schwerlich ein zusammengesetzter Körper der ersten Ordnung sein, aber die Verbindung $C^6H^{10}O^5$ $= C^5H^5 + 5O$ kann es sein und bietet die wahrscheinliche Ansicht dar, dass der Zucker, gleich einem grossen Theil anderer Pflanzenstoffe, das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals ist. Die Frage ist, wie man sieht, von dem grössten theoretischen Interesse; aber sie zu entscheiden, ist schwieriger, als man glaubt; denn man kann die angeführten Verbindungen mit Bleioxyd und Kalkerde für basische erklären, und was hier basisch oder neutral ist, kann nur die Kenntniss von dem Gewicht des Zuckeratoms entscheiden, wodurch der Beweis in einem Cirkel geführt wird. Wahrscheinlich wird es nur auf indirectem Wege möglich, aus der Masse zukünftig gesammelter Erfahrungen völlige Sicherheit zu erlangen. Inzwischen ist die Wahrscheinlichkeit für die letztere Ansicht gross.

Zusammensetzung der Stärke.

Payen *) hat eine Arbeit über die Zusammensetzung der Stärke ausgeführt, die, wenn sie auch in Betreff dieser Substanz uns keine veränderte Kenntniss verschafft, doch auf eine ausgezeichnete Weise bestätigt, was wir bereits zu wissen glaubten. Bekanntlich waren Guerin-Vary und Payen

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 224.

über die Natur der Stärke in einen wissenschaftlichen Streit' gerathen. Der Erstere, verleitet durch Raspail's Ansichten über die Stärke, wornach sie aus mit einem Liquidum gefüllten Kügelchen bestehen sollte, glaubte die Stärke in mehrere Bestandtheile von verschiedener Zusammensetzung, die von den analytischen Resultaten Anderer abwich, zerlegt zu haben. Payen hat den Irrthum dabei nachgewiesen und kommt zuletzt auf die Analyse der Stärke. Ich habe bereits in dem vorigen Jahresberichte, S. 268—271, die Streitfragen zusammengestellt und komme nun zu den Einzelheiten von Payen's analytischen Versuchen. Er hat die Stärke von allen Trocknungsgraden analysirt, von + 75° bis zu der hohen Temperatur, in welcher die Stärke durch Rösten in Wasser löslich, und in das in Frankreich sogenannte *Leïocomme* verwandelt wird, die er durch Alkohol von brenzlichen Producten befreiete; auch hat er die Stärke untersucht von Kartoffeln, Waitzen, Pastinaken, Maranta arundinacea (Arrowroot), so wie auch die in verdünnter Schwefelsäure aufgelöste und daraus durch Alkohol gefällte Stärke, nach dem Trocknen bei + 145°, wobei sie ohne Veränderung in ihren Bestandtheilen, mit Bestimmtheit alles Wasser verlor. In allen diesen Fällen fand sie Payen aus $C^{12}H^{20}O^{10}$ bestehend, d. h. isomerisch mit wasserfreiem Zucker.

Für das Atomgewicht der Stärke war es nöthig, die Zusammensetzung ihrer Verbindung mit Bleioxyd zu kennen. Zur Bereitung dieser Verbindung hat er folgende Vorschrift gegeben: Man löst 10 Grammen Stärke in 1200 Grammen kochenden Wassers auf, filtrirt die Lösung kochend heiss, bringt sie

wieder auf + 100°, setzt 18 Grammen concentrirten kaustischen Ammoniaks hinzu, verdünnt mit 40 Grammen Wassers und tropft in dieselbe eine kochende Lösung von 30 Grammen neutralen essigsauren Bleioxyds in 200 Grammen Wassers, die mit 5 Grammen kaustischen Ammoniaks versetzt worden ist. Das zu dem Versuch angewandte Ammoniak muss absolut frei von kohlensaurem Ammoniak sein. Die Vermischung geschieht in einem Gefäss, welches verschlossen werden kann. Das Bleiamylat fällt und sinkt zu Boden. Das klare Liquidum wird mit einem Heber abgenommen, die Flasche wieder mit kochendem Wasser gefüllt, welches, nachdem es sich geklärt hat, abgeschieden und noch 3 oder 4 Mal durch neues kochendes Wasser ersetzt wird. Nachdem dies letztere abgegossen worden, presst man den Niederschlag schnell zwischen Löschpapier und trocknet ihn im luftleeren Raum über Kalihydrat. (Schwefelsäure dürfte mit gleichem Nutzen angewandt werden können, wenn die Luftpumpe dicht hält). Dieses Bleioxydamylat, getrocknet bei + 100° und analysirt durch Verbrennung der Stärke, bestand aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 Atom Stärke.

Das Stärkegummi, Dextrin, demselben analytischen Verfahren unterworfen, war mit der Stärke isomerisch und hatte ganz dieselbe Sättigungscapacität. Dextrin.

Hier haben wir dasselbe Sättigungsverhältniss, wie bei dem Zucker, wiedergefunden, und werden natürlicherweise davon zu derselben Vermuthung geführt, dass die richtige Zusammensetzung nicht $2\dot{P}b + C^{12}H^{20}O^{10}$, sondern $\dot{P}b + C^{6}H^{10}O^{5}$ ist.

Payen fand ferner, dass, sowohl das Amylat als auch das Dextrinat von Bleioxyd bis zu + 180° erhitzt und in dieser Temperatur erhalten sich schwach gelblich färben und auf 2 Atome Bleioxyd 1 Atom Wasser verlieren, welches sie in Berührung mit Wasser wieder aufnehmen. Hierdurch wurde Payen zu dem Schluss geführt, dass die Zusammensetzung beider eigentlich $C^{12}H^{18}O^{9}$ sei. Wenn dieses Verhalten richtig beobachtet ist, so gehört es offenbar zu derselben Klasse von Erscheinungen, die sich bei den Salzen der Citronensäure, Weinsäure und verschiedenen anderen Säuren zeigen, dass sie nemlich bei einer höheren Temperatur eine bestimmte Menge Wassers abgeben, welches bei einer anderen wieder aufgenommen werden kann, wovon bereits S. 264 auf Veranlassung von Liebig's und Dumas's Versuchen die Rede war. Mulder hat mir privatim mitgetheilt, dass er diese Versuche mit dem Resultat wiederholt habe, dass kein Wasser abgeschieden und wieder aufgenommen werde, sondern, dass wenn bei einer Temperatur über + 180° sich etwas Wasser zeige, die Stärke dabei eine fortfahrende Veränderung erleide und durch Wasser nicht wieder hergestellt werde.

Moosstärke. Payen *) hat hierauf die Analyse der Moosstärke vorgenommen. Er erhielt sie auf folgende Weise rein: Das isländische Moos wurde getrocknet und zu Pulver zerstossen, dann ausgezogen zuerst mit Aether, hierauf mit Alkohol von 0,833, darauf mit Alkohol von 0,90, hierauf mit kaltem Wasser, dann mit einer höchst verdünnten kal-

*) L'Institut, № 206, p. 128. und № 206, p. 145.

ten Auflösung von kohlensaurem Natron und zuletzt mit Wasser, dem $1/_{100}$ Salzsäure zugemischt war, welches dann mit reinem Wasser wieder ausgewaschen wurde. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser bekommt man eine farblose Auflösung der Moosstärke, die nach dem Verdunsten zur Trockne einen farblosen, durchscheinenden, in noch etwas wasserhaltigem Zustande biegsamen Körper liefert, welcher nach der Analyse absolut dieselbe Zusammensetzung besass, wie die Stärke, wodurch sich also das von Guerin-Vary angegebene Resultat $= C^5H^{11}O^5$ ebenfalls als unrichtig herausgestellt hat. Durch nachherige Untersuchungen hat er gefunden, dass das isländische Moos, neben der Moosstärke, so wohl gewöhnliche Stärke als auch Inulin enthält. Das letztere bekommt man leicht rein, wenn die Moosstärke durch Diastas in Dextrin und Zucker verwandelt wird, worauf das Inulin durch Verdunstung niederfällt, im Fall es sich nicht schon bei der Zuckerbildung abgeschieden hat.

Inulin, Pflanzenschleim aus den Samen von Pyrus Cydonia und Sphaerococcus crispus.

Mulder*) hat die Moosstärke, das Inulin, den Pflanzenschleim aus den Kernen von Pyrus Cydonia und die gelatinöse Substanz aus Sphaerococcus crispus (Carageén) analysirt und für alle dieselbe procentische Zusammensetzung gefunden, welche die Stärke hat. Durch Versuche über ihre Verbindungen mit Basen bleibt noch übrig zu bestimmen, ob sie auch dasselbe Atomgewicht haben.

Pflanzenleim und Eiweiss.

Boussingault**) hat seine Versuche über die Bestimmung des relativen Werths der vegetabili-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 301.

schen Futterkräuter nach dem Gehalt an Stickstoff, welchen sie bei der Verbrennung liefern (Jahresb. 1838, S. 272), fortgesetzt. Um dieser Vergleichung einen ferneren Grund zu geben, analysirte er den Pflanzenleim und das Pflanzeneiweis von Neuem. Der Pflanzenleim wurde in mehreren ungleichen Graden der Reinheit analysirt: 1) so wie er durch Kneten des Mehls mit Wasser bis zur Auswaschung der Stärke erhalten wird, oder der rohe Pflanzenleim; 2) nach dem Auflösen des rohen Pflanzenleims in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, und 3) nach dem Auflösen des vorhergehenden Pflanzenleims in Essigsäure und Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak, wobei das Mucin grösstentheils abgeschieden wird. Des Mucins erwähnte er jedoch mit keiner Sylbe und scheint mit dessen Existenz unbekannt zu sein. Die drei Zustände des Pflanzenleims unterscheiden sich von einander dadurch, dass in dem ersten der Pflanzenleim mit Eiweiss und Mucin vermischt, in dem zweiten mit Mucin, und in dem dritten allein oder mit einer kleinen Menge Mucin verunreinigt ist. Das Eiweiss schied er durch Coaguliren in der Wärme aus dem geklärten Wasser, woraus sich die Stärke abgesetzt hatte, aus.

Das Resultat der Analysen des Gluten's in den drei ungleichen Zuständen und des Eiweisses war:

	Gluten 1	2	3	Eiweiss
Kohlenstoff	53,5	54,2	52,3	52,7
Wasserstoff	7,0	7,5	6,5	6,9
Stickstoff	15,0	13,9	18,9	18,4
Sauerstoff	24,5	24,4	22,3	22,0.

Aus diesen Versuchen, die er nicht in relativen Atomen zu berechnen beabsichtigte, folgt, dass Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss gleiche procentische Zusammensetzung haben, und dass das Mucin, welches seiner Aufmerksamkeit entgangen ist, und in seiner Zusammensetzung auch Stickstoff enthält, weniger reichhaltig an diesem Element ist, weil № 2, worin es nach der Abscheidung des Eiweisses in der grössten Menge enthalten ist, 1/4 Stickstoff weniger enthält, als der reine Pflanzenleim oder das reine Eiweiss. Bei den Versuchen, aus dem Stickstoff die Menge von Pflanzenleim und Eiweiss in dem Mehl zu berechnen, die er auf die Weise anstellte, dass er aus einem Theil des Mehls den Stickstoffgehalt bestimmte und aus einem anderen Theil die Menge von ausgezogenem Pflanzenleim und Eiweiss, fand er, dass sie von dem richtigen Verhältniss auf eine solche Weise abwich, als wenn ihm durch Auflösung in Wasser ein stickstoffhaltiger Körper entgangen wäre (das Mucin wird nemlich nach de Saussure in 25 Theilen Wasser aufgelöst). Der Stickstoff entsprach dabei 14,4 rohen Pflanzenleims, aber er bekam nicht mehr, als 12,6, heraus. Es ist wirklich schade, dass ihm dieser Umstand bei der mühsamen und interessanten Untersuchung entgangen ist. Auf diese Weise hat er nicht weniger, als 25 Mehlsorten von verschiedenen Waitzenarten, die auf ungleichen Stellen und in verschiedenen Klimaten in verschieden guter Erde gewachsen waren, verbrannt und darin den Stickstoffgehalt bestimmt. Ich halte es nicht für nöthig, die speciellen Resultate hier anzuführen, sondern bemerke nur,

dass die Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile von 15 und darunter bis zu $33\frac{1}{3}$ Procent variiren kann, nicht nur in ungleichen Sorten von Waitzenmehl, sondern auch in ein und derselben Waitzenart, je nachdem er auf magerem oder auf wohlgedüngtem Boden gewachsen ist, und dass der Gehalt an diesen Stoffen in dem Winterwaitzen geringer ist, als in dem Sommerwaitzen. — Diesen Unterschied in den Bestandtheilen sucht der Landwirth auf anderem Wege durch Bestimmung des ungleichen Gewichts, welches der Same bei gleichem Volum hat, zu ermitteln.

Emulsin. Das Eiweiss in den Mandeln ist von Liebig und Wöhler, die es Emulsin nennen, untersucht worden. (Man sehe weiter unten die Bildung des Bittermandelöls aus Amygdalin).

Vermögen der fetten Oele, arsenige Säure und Arseniksäure aufzulösen. Der Verein studirender Pharmaceuten in München hatte als Gegenstand einer Preisfrage die Untersuchung der Löslichkeit der arsenigen Säure und der Arseniksäure in fetten Oelen und Fetten im Allgemeinen bestimmt. Diese Frage ist von Heimpel*) und von v. Grundner**) bearbeitet worden, die beide den Preis erhielten. Durch diese Versuche wurde nachgewiesen, dass Oele und geschmolzenes Fett, wenn sie längere Zeit mit arseniger Säure und Arseniksäure in Berührung gelassen werden, kleine Mengen von diesen Säuren auflösen, wobei die Ranzigkeit und die mehr oder weniger völlige Abwesenheit von Wasser das Resultat nicht zu ändern scheint. Das Ricinusöl hat von allen fetten Oelen das grösste

*) Buchn. Repert. Z. R. XII, 1.
**) Buchn. Repert. Z, R. XI, 289.

Lösungsvermögen; aber auch Oele und Fette, wenn sie vorher bis zum Kochpunkt erhitzt worden sind, üben dasselbe Lösungsvermögen, wie Ricinusöl, aus. Die Arseniksäure hat auf die Zusammensetzung der Oele einigen Einfluss in der Kälte, aber noch mehr in der Wärme, wobei sie eine partielle Reduction erleidet, so dass das Oel sowohl arsenige Säure, wie auch Arseniksäure enthält. Durch Behandlung mit arseniger Säure werden die äusseren Eigenschaften weder kalt noch warm verändert, es wird kein Arsenikwasserstoffgas gebildet, und die aufgenommenen Säuren können mit Wasser wieder ausgekocht werden. Die Resultate, mit einander verglichen finden, sich in folgender Tabelle aufgestellt:

Fettarten.	Arsenige Säure.			Arseniksäure.		
	1000 Th. Oel lösen kalt auf. H.	1000 Th. Oel lösen im Kochen auf. H.	1000 Th. lösen fast kochend auf. G.	1000 Th. Fett lösen kalt auf. H.	1000 Th. Fett lösen kochendheiss auf. H.	1000 Th. Fett lösen kochendheiss auf. G.
Talg	0,690					
Menschenfett .	0,770					
Schweineschmalz	0,744	1,753	0,310	0,1357	0,2081	1,187
Leinöl . . .	0,664					
Mohnöl . . .	0,637	1,672	0,350	0,1295	0,2066	27,079
Baumöl . . .	0,690		0,045	0,1325		0,997
Buchöl	0,637	1,692		0,1295	0,2066	
Rüböl . . .	0,717	1,699				
Elaïn . . .	0,611					
Ricinusöl . .	1,327		9,237	0,1603		34,333
Butter . . .			1,045			1,988.

Die Zahlenresultate dieser Versuche weichen wesentlich von einander ab und zeigen, dass es eben so unsicher ist, eine gesättigte Lösung der

arsenigen Säure in Oel zu erhalten, wie in Wasser. Da keine Temperatur bei der Bildung der kochenden Lösung angeführt worden ist, so lässt sich aus der grossen Ungleichheit in ihren Resultate für höhere Temperatur nichts schliessen.

Fettes Oel von Théa oder Camellia.

R. D. Thomson*) hat ein Oel aus China beschrieben, welches durch seine Eigenschaften als vortreffliches Brennöl ausgezeichnet ist. Man glaubt, dass es von Théa oder Camellia abstamme. Es ist klar, strohgelb, geruchlos, erstarrt erst unter + 3°, hat ein specif. Gewicht von 0,927, und löst sich nicht in Alkohol und wenig in Aether. Es enthält ¾ Elaïn und ¼ Stearin, und besteht in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	78,619
Wasserstoff	11,527
Sauerstoff	9,854.

Bereitung der flüchtigen Oele.

Soubeiran**) hat über die Anwendung des Kochsalzes bei der Destillation flüchtiger Oele mit Wasser einige Versuche angestellt. Bei der Rectification des Terpenthinöls fand er, dass dadurch die Menge des Oels gegen die des Wassers in dem condensirten mehr als verdoppelt wurde; mit blossem Wasser wurde dieses mit dem Oel, nach dem Gesetz der Tension für ihre Gase, in dem Gewichtsverhältniss = 3 : 2 verdichtet, aber mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz wurde es umgekehrt = 2 : 3. Aus einer gewissen Menge Zimmtrinde wurden bei Anwendung von reinem Wasser 103 Theile, und bei Anwendung eines mit Kochsalz gesättigten Wassers 113 Theile Oel

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 409.
**) Journ. de Pharmacie, XXIII, 537.

erhalten. Dagegen wurde bei der Destillation des Cubebenöls von einer bestimmten Menge $\frac{1}{3}$ mehr erhalten, wenn reines Wasser angewendet wurde, als wenn das Wasser mit Kochsalz gesättigt war.

Terpenthinöl mit Bleiessig.

Müller hat beobachtet, dass rohes Terpenthinöl, mit Bleiessig geschüttelt, Bleioxyd aufnimmt und sich gelbroth färbt. Brandes *) hat hierüber verschiedene Versuche angestellt, woraus hervorgeht, dass dies von einer in dem rohen Oel enthaltenen Substanz herrührt, die nicht in dem rectificirten vorkommt, von der aber durch die Luftabsorption eine kleine Menge in dem rectificirten gebildet wird, so dass altes rectificirtes Terpenthinöl beim Schütteln damit gelb wird. Es glückte Brandes nicht, diese Substanz zu isoliren, denn er fand, dass, wenn rohes Terpenthinöl destillirt wird, diese Eigenschaft sich weder in dem Destillat noch in der zurückbleibenden harzartigen Substanz wiederfindet. Es bleibt also zu untersuchen übrig, was diese brandgelbe Bleioxydverbindung ist.

Dadyl und Citryl mit Chlor.

Laurent **) hat gezeigt, dass die Oele, welche durch Destillation mit Kalk aus Terpenthincampher erhalten werden, sich mit Chlor ohne Entwickelung von Salzsäure verbinden. Die Dadylverbindung bestand aus 58,0 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 34,5 Chlor, und gab nach dem Kochen mit in Alkohol gelöstem Kali eine andere Verbindung, die aus 69,2 Kohlenstoff, 8,5 Wasserstoff und 22,2 Chlor bestand. Ihre Eigenschaften sind nicht beschrieben, und die Analysen scheinen mit

---

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, S. 741.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 209.

Gemischen von mehreren Verbindungen gemacht zu sein.

Aus Citronencampher wurde die Salzsäure durch Chlor ausgetrieben, und, wenn während dem Erkalten der Verbindung nichts mehr anschoss, bestand sie aus 44,6 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff und 49,4 Chlor, was ebenfalls eine nicht vollendete Wirkung des Chlors, und bei der Analyse die Anwendung einer gemischten Masse ausweist.

Oel aus Juniperus virginiana.

Bonastre *) hat einige Versuche mitgetheilt über das Erstarren des flüchtigen Oels, welches durch Destillation mit Wasser aus den Sägespänen von Juniperus virginiana, einem der Ceder verwandtem Holz, welches man in Paris in Menge zur Fabrikation der Bleifedern anwendet, erhalten wird. Dieses Oel wird bis zu 1¼ Procent vom Gewicht der Sägespäne erhalten, ist sehr schwerflüssig und trübe, weshalb man es gewöhnlich filtrirt. Lässt man es sehr lange stehen, so setzt es Krystalle ab, die jedoch nichts anderes zu sein scheinen, als das erstarrte Oel. Bonastre setzte es einige Zeit — 8° aus, ohne dass es anschoss, blieb es aber 14 Tage lang zwischen 0° und 12° sich überlassen, so fing es sowohl auf dem Boden wie auf der Oberfläche an zu krystallisiren. — Vermischte er dagegen das Oel mit einer kleinen Portion des vorher erstarrten und krystallisirten Oels, so schoss die ganze Masse innerhalb 24 Stunden an. Beispiele eines ähnlichen Verhaltens findet man bei vielen anderen Körpern, und es ist vielleicht, im Ganzen genommen, eher eine Erscheinung von Dimorphismus,

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 177.

wobei die eine Form leichter schmelzbar ist, als die Langsamkeit im Erstarren.

Lindenblumenöl.

Winckler*) hat gezeigt, dass verschiedene stark riechende Pflanzen, die bei der Destillation wenig oder kein Oel liefern, flüchtige Oele enthalten, welche in Wasser sehr leichtlöslich sind. Um das Oel aus dem destillirten Wasser zu scheiden, sättigte er es mit Kochsalz und schüttelte es mit Aether, welcher das Oel auszog und nach dem Verdunsten zurückliess, worauf das Oel durch Rectification über Chlorcalcium wasserfrei erhalten werden kann. Auf diese Weise geben 25 Pfund frische Lindenblumen 80 Gran flüchtiges Oel, und Fliederblumen noch viel mehr.

Das Lindenblumenöl besitzt den Geruch der frischen Blumen im hohen Grade, ist farblos, dünnflüssig, ziemlich flüchtig, leicht für sich zu destilliren, und weniger, als andere Oele, zur Oxydirung geneigt. Es löst Jod ohne Erhitzung zu einer braunen Flüssigkeit, die sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt.

Das Oel aus frischen Fliederblumen hat einen beinahe so durchdringenden und anhaltenden Geruch, wie Moschus. Es erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse. Mit Chlorcalcium kann es von Wasser befreit werden, aber es destillirt erst bei hoher Temperatur über, von der es jedoch nicht zerstört wird, wenn man den Zutritt der Luft verhindert. In der Luft wird es bald gelb, dann rothbraun und am Ende dunkel und dick, und riecht dann nach alten Fliederblumen.

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 781.

Oel aus Philadelphus coronarius.

Buchner d. J. *) hat sich der von Robiquet angewandten Methode zur Abscheidung des riechenden Oels aus Jonquillen (Jahresb. 1837. S. 229) bedient, um das riechende Oel aus den Blumen des Pfeiffenstrauchs (Philadelphus coronarius) darzustellen, was ihm sehr wohl geglückt ist. Der Aether zog das Oel aus und liess nach Abdestillirung ein Gemisch von Oel und butterähnlichem Fett zurück, aus welchem Alkohol das riechende Oel auszog. Wenn der abdestillirte Aether, welcher ein wenig Oel enthält, mit der Alkohollösung vermischt wird, so kann der Alkohol durch Chlorcalcium abgeschieden werden, und man erhält eine reine Lösung des Oels, die den Geruch des Oels sehr intensiv besitzt, als aber der Aether abgedunstet wurde, verflüchtigte sich das meiste Oel, indem nur wenige goldgelbe Tropfen zurückblieben mit ein wenig Chlorcalcium, welches bald zerfloss und sich von dem Oel absonderte.

Aus Lindenblumen und den Blumen von Reseda odorata wurden ebenfalls auf diese Weise die riechenden Oele erhalten, konnten aber von mitfolgendem Fett nicht befreit werden.

Spiraeaöl.

Pagenstecher **) hat gezeigt, dass das flüchtige Oel aus Spiraea ulmaria ein Gemisch von zweien ist, von denen eins durch Basen zurückgehalten wird, während das andere sich mit dem Wasser überdestilliren lässt. Das nicht saure Oel ist sehr leichtlöslich in Wasser, so dass es aus der Flüssigkeit mit Aether abgeschieden werden muss; wobei man am besten das Wasser mit

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 87.

**) Buchn. Repert. Z. R. XI, 364.

Chlornatrium sättigt, bevor der Aether damit geschüttelt wird. Nach Verdunstung des Aethers bleibt das Oel in gelben Tropfen zurück. Es hat einen durchdringenden Geruch und Geschmack, und verdunstet bald. Es ist leichter, als Wasser, und erstarrt nicht bei 0°.

Flüchtige Oele von gegohrenen Flüssigkeiten.

Im Jahresberichte 1836, S. 313, führte ich an, dass Dumas das über einer Lauge von Pottasche umdestillirte und hierauf von Alkohol befreite Fuselöl der Kartoffeln untersucht und aus $C^5H^{12}+O$ bestehend gefunden habe. Nach der Wägung des Gases von diesem Oel sheint es aus 1 Volum des Radicals C^5H^{12} und 1 Volum Sauerstoffgas, ohne Condensation, zusammengesetzt zu sein. — Cahors*) glaubt zu finden, dass, wenn diese Atomenzahlen verdoppelt werden, so dass die Zusammensetzung durch $C^{10}H^{24}O^2$ repräsentirt wird, die Verbindung aus $C^{10}H^{22}O+\dot{H}$ bestehen könne und als ein Alkohol zu betrachten wäre, woraus ein dem Aethyloxyd und Methyloxyd analoger Körper abgeschieden werden könnte. Zu dem Ende mischte er es mit concentrirter Schwefelsäure und erhielt dabei eine der Weinschwefelsäure analoge, aber nicht damit identische Säure, deren Barytsalz durch die Formel $\dot{B}a\dddot{S}+C^{10}H^{22}O+2\dot{H}$ vorgestellt wird. Der erste Blick auf diese Formel zeigt, dass diese Verbindung nicht mit der Weinschwefelsäure analog ist; dazu fehlt ein Atom Schwefelsäure. Welchen Werth die fernere Angabe haben kann, dass mit Jod und Phosphor ein ätherartiges Product aus dem Oel ent-

*) Journ. für pract. Chemie, X, 268.

stehe, welches flüchtiger als dieses sei, mögen vollständigere Untersuchungen entscheiden.

Fuselöl aus Kornbrantwein.

Mulder*) hat das Fuselöl aus Kornbrantwein untersucht und gezeigt, dass es ein Gemisch von wirklichem Fuselöl mit Oenanthsäure und oenanthsaurem Aethyloxyd ist. — Wird das Fuselöl**) von Kornbrantwein über eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron umdestillirt, wobei Oenanthsäure, Essigsäure und verharzte Theile zurückgehalten werden, so bekommt man ein grüngelbes Oel von durchdringendem, unangenehmen Fuselgeruch und scharfem Geschmack, welches für sich nicht unzersetzt umdestillirt werden kann. Sein specif. Gewicht = 0,8854 bei + 15°. Sein Kochpunkt = + 281°, aber bei + 150° wird es braun.

Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,150	60	77,11
Wasserstoff	11,381	106	11,13
Sauerstoff	11,469	7	11,76.

Kohlensaures Alkali verändert dieses Oel nicht, aber von concentrirtem Kalihydrat wird es klar und ohne braun zu werden aufgelöst. Wird es von einer schwächeren Lauge aus 11 Theilen Wasser und 1 Theil Kalihydrat abdestillirt, so löst es sich nicht, aber das Kali nimmt eine Portion davon auf, während eine andere übergeht, die nach ein Paar Umdestillirungen völlig frei

*) Poggend. Ann. XLI, 582.

**) Dieses Oel bleibt beim Branntweinbrennen zum Theil in dem Klärkessel, grossentheils aber in dem Kühlapparat zurück, in Gestalt eines bräunlichen, butterartigen Fetts, welches nach Fusel riecht.

von den mit dem Alkali vereinbaren Theilen ist. Wird das Oel zuerst in concentrirter Lauge aufgelöst, dann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und destillirt, so kommt zuerst eine flüchtigere Flüssigkeit, welche mit Wasser vermischter Alkohol ist, und darauf Wasser und Oel.

Das mit Wasser überdestillirte Fuselöl besteht nach Mulder's Berechnung aus 2 Atomen oenanthsaurem Aethyloxyd und 1 Atom eines eigenthümlichen flüchtigen Oels, welches weiter unten beschrieben ist, und welches er Oleum siticum, von σίτος, Korn, genannt hat, was wir also mit Kornöl übersetzen können. Bei der Destillation mit einer schwächeren Lauge von Kalihydrat, ohne vorhergegangene Auflösung des Oels, wird nur die Hälfte des mit dem Kornöl vereinigten oenanthsauren Aethyloxyds zerstört und die andere geht mit dem Oel über, nachdem jedoch zuvor ein Wenig mit Alkohol vermischten Wassers sich verflüchtigt hat. Dieses Oel hat einen durchdringenderen Geruch, als das rohe Oel, und dieser Geruch gleicht dem Wasserfenchel. Dieses Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	79,936	42	79,33
Wasserstoff	10,842	70	10,79
Sauerstoff	9,222	4	9,88.

Wird abgezogen von

1 At. rohem Fuselöl . .	$= 60C + 106H + 7O$
1 At. oenanthsaures Aethyloxyd	$18C + 36H + 3O$,
so bleibt . . .	$42C + 70H + 4O$.

Wird nun dieses Oel, oder auch rohes Fuselöl, in einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali vollständig aufgelöst, die Auflösung

verdünnt und destillirt, so wird die ganze Menge des oenanthsauren Aethyloxyds zersetzt, und man erhält in dem Destillat, nach dem Weggehen des Alkohols, reines Kornöl mit dem Wasser verdichtet. Es ist consistenter und riecht wie das vorhergehende, aber noch stärker. Von einer sehr starken kaustischen Lauge wird es zersetzt und in eine braune, feste Masse verwandelt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,927	24	85,46
Wasserstoff	10,266	34	9,88
Sauerstoff	4,807	1	4,66.

Wird abgezogen von

1 At. des vorhergehenden $= 42C + 70H + 4O$

1 At. oenanthsaures Aethyloxyd $= 18C + 36H + 3O$,

so bleibt 1 At. Kornöl $= 24C + 34H + 1O$.

Dieses flüchtige Oel ist also das Oxyd eines Radicals $C^{24}H^{34}$, von dem vermuthlich das Atom $C^{12}H^{17}$ ist, und die Zusammensetzungsformel wird dann $C^{12}H^{17} + O$.

Campher. Dumas*) hat in seinem und Peligot's Namen Folgendes über den Campher mitgetheilt: „Wenn neutrale, sauerstoffhaltige Körper in Gasform ihr halbes Volum Sauerstoff enthalten, so nähern sie sich gewöhnlich in ihren Reactionen dem Alkohol. Dies ist wenigstens der Fall mit dem Holzgeist, dem Fuselöl von Kartoffeln, dem Aethal und dem Aceton."

„Dieses allgemeine Verhältniss hat schon lange unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen, und wir haben daher den Campher, welcher sich

*) L'Institut, № 204, p. 111.

in derselben Kategorie befindet, der Einwirkung verschiedener Körper unterworfen, welche darüber entscheidende Resultate geben konnten, ob der Campher sich wie Alkohol verhalte."

„Wir beschränken uns hier auf die Angabe, dass der gewöhnliche Campher, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, einen Kohlenwasserstoff liefert, der aus $C^{20}H^{28}$ besteht, flüssig, öläbnlich und flüchtig ist, ganz so, als wenn der Campher aus $C^{20}H^{28} + 2\dot{H}$ bestände, welche Wasseratome er durch den Einfluss der Phosphorsäure verliert."

„Wenn Schwefelsäure auf den Campher einwirkt, so bekommt man ebenfalls ein leichtes und flüchtiges Oel, welches aus dem vorhergehenden, mit Campher in veränderlichen Verhältnissen vermischt, zu bestehen scheint, aber durch wasserfreie Phosphorsäure immer zu $C^{20}H^{28}$ reducirt wird."

Dumas hat hier die Idee aufgestellt, dass der Campher als ein Bihydrat von $C^{20}H^{28}$ betrachtet werden müsse, gleichwie der Alkohol von C^4H^8. Auf diese Weise hat Dumas seit 10 Jahren die Idee zu begründen gesucht, dass die organischen Körper Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien. Ich weise auf sein und Liebig's gemeinschaftliches Manifest, S. 243, hin, worin der Alkohol unter die Oxyde zusammengesetzter Radicale gestellt wird. Dieses Manifest ist von einem 6½ Monaten späteren Datum, als die hier gegebene theoretische Ansicht über die Zusammensetzung des Camphers.

Entstehung des Bittermandelöls aus Amygdalin.

Liebig und Wöhler*) haben das Problem

*) Annal der Pharmacie, XII, 1. Daraus in Poggend. Ann. XLI, 345.

der Bildung des Bittermandelöls aus bitteren Mandeln gelöst. Dass es durch die Hinzukunft von Wasser gebildet werde und dass das Amygdalin verschwinde, hatten bereits Robiquet und Boutron entdeckt; aber unter welchen Umständen und aus welcher Ursache, blieb unbekannt, bis dies durch diese Arbeit auf eine so interessante Weise aufgeklärt wurde. Ich betrachte diese Arbeit als die wichtigste, welche im Verlauf dieses Jahrs in der Pflanzenchemie bekannt gemacht worden ist.

Bereitung und Zusammensetzung des Amygdalins.

Sie haben die Eigenschaften, die Zusammensetzung, die Verwandlungen des Amygdalins auch unter dem Einfluss von Alkali, untersucht.

Sie erhielten das Amygdalin durch Auskochen der, durch Auspressen von fettem Oel befreiten Mandelmasse mit 94 bis 95procentigem Alkohol, der beim Erkalten gewöhnlich eine kleine Menge fetten Oels absetzte. Der geklärte Alkohol wurde bis auf $^1/_6$ Rückstand abdestillirt, welcher darauf abgekühlt und mit der Hälfte seines Volums Aether vermischt wurde, durch welchen das Amygdalin ausgefällt wurde. Die Masse wurde ausgepresst, das Amygdalin mit Aether angerührt, in einen Robiquet'schen Extractions-Apparat gelegt, und der Aether so lange dadurch gehen gelassen, als derselbe noch fettes Oel auszog. Wenn ein Tropfen des Aethers, auf die Oberfläche von Wasser getropft, nach dem Verdunsten keine Spur von Fett mehr zurücklässt, so ist das Amygdalin rein und es wird dann durch Auflösen in kochendem 95procentigen Alkohol bis zur Sättigung beim Erkalten in blendend weissen Krystallen angeschossen erhalten, während in der Mutterlauge $^1/_{240}$ ihres Gewichts an Amygdalin zurückbleibt.

Mit Vortheil kann man sich keines Spiritus bedienen, welcher weniger als 95 Procent Alkohol enthält, weil er Zucker aus den Mandeln auflöst, welcher, ohne Verlust von Amygdalin in der Mutterlauge, schwierig abzuscheiden ist. Ein Beweis dass das Amygdalin frei von fettem Oel sei, ist, dass es sich in Wasser klar auflöst. Von der geringsten Spur fetten Oels opalisirt die Lösung.

Wird das Amygdalin bis zur völligen Sättigung bei $+40^0$ aufgelöst, so krystallisirt es unter dem Erkalten in voluminösen Krystallgruppen, die eine chemische Verbindung des Amygdalins mit Wasser sind, welches letztere 10,57 Procent ausmacht und welches dasselbe unter Verwitterung in der Luft theilweise und bei $+120^0$ gänzlich verliert. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure geht $\frac{1}{3}$ von dem Wasser weg. Die dabei zurückbleibende Verbindung kann krystallisirt erhalten werden, wenn man Amygdalin in kochendem 80 procentigen Alkohol bis zur Sättigung auflöst, wo sie beim Erkalten daraus anschiesst.

Wöhler und Liebig fanden das wasserfreie Amygdalin zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,827	40	52,976
Wasserstoff	5,900	54	5,835
Stickstoff	3,069	2	3,069
Sauerstoff	38,204	22	38,120.

Atomgewicht = 5771,65. Wird danach die Zusammensetzung der vorhin angeführten Hydrate berechnet, so besteht das aus 80procentigem Alkohol angeschossene aus 1 Atom Amygdalin und 4 Atomen Wasser und das aus Wasser ange-

schossene aus 1 Atom Am. und 6 Atomen Wasser. Diese Verhältnisse scheinen anzudeuten, dass das Amygdalin nicht als eine organische Zusammensetzung der ersten Ordnung, sondern aus 2 oder mehreren, zu dieser Ordnung gehörenden Körpern zusammengesetzt betrachtet werden muss. 22 Atome Sauerstoff in einem zusammengesetzten organischen Atom der ersten Ordnung ist gar nicht denkbar. Das Verhältniss des Wassers, dessen Sauerstoff sich zu dem des Amygdalins wie 4 und 6 : 22 verhält, spricht ebenfalls dafür. Ausserdem nehmen gewöhnlich binäre Verbindungen, z. B. Salze, eine grössere Anzahl von Wasseratomen auf, als ein einfaches Oxyd thun würde.

Amygdalinsäure.

Das Amygdalin wird von den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak, während sich eine neue Säure mit dem Alkali verbindet. Diese Säure, welcher sie den Namen *Amygdalinsäure* gegeben haben, wird gebildet, wenn man das Amygdalin ungefähr 1/4 Stunde lang mit Baryterdehydrat kocht und filtrirt. Die Baryterde wird nachher genau mit Schwefelsäure ausgefällt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Säure bleibt dann als eine gummiähnliche und zerfliessende Masse zurück, die nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte. Sie schmeckt sauer und röthet Lackmuspapier, löst sich unbedeutend in wasserhaltigem Alkohol, in Aether aber ist sie löslich. Durch Kochen mit Mangansuperoxyd wird sie nicht verändert, setzt man aber noch Schwefelsäure hinzu, so entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff. Sie ist zusammengesetzt aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	40	52,879
Wasserstoff	52	5,615
Sauerstoff	24	41,508.

Atomgewicht = 5781,549. Sättigungscapacität = 1,729 oder $1/_{24}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Dies Resultat ist aus der Analyse des Baryterdesalzes abgeleitet worden.

Die Bildung der Amygdalinsäure ergibt sich aus folgendem Schema:

Wenn 1 At. Amygdalin	$= 40C + 54H + 2N + 22O$		
verliert ein Doppelat. Ammoniak.	$=$	$6H + 2N$	
so bleibt	$= 40C + 48H$		$+ 22O$
dazu 2 Atome Wasser	$=$	$4H$	$+ 2O,$
entsteht 1 Atom Amygdalinsäure	$= 40C + 52H$		$+ 24O.$

Man kann sich über die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung, von denen sowohl das Amygdalin als die Amygdalinsäure ausgemacht werden, mehrere Vorstellungen machen. Liebig und Wöhler haben folgende versucht:

Das Amygdalin kann bestehen aus:

1 Doppelat. Cyanwasserstoffsäure	$= 2C + 2H + 2N$	
1 Atom eines eigenen Körpers	$= 38C + 52H$	$+ 22O$
	$40C + 54H + 2N + 22O.$	

Wenn darin die Cyanwasserstoffsäure, auf die bereits bekannte Weise, unter dem Einfluss von Wasser und gleichzeitiger Einwirkung von einer Salzbase auf das Amygdalin, in 1 Doppelatom Ammoniak und 1 Atom Ameisensäure verwandelt wird, so entsteht wasserhaltige Amygdalinsäure und zwar aus:

1 At. des eigenth. Körpers $= 38C + 52H + 22O$
1 At. Ameisensäure $= 2C + 2H + 3O$
1 At. wasserhaltige Säure $= 40C + 54H + 25O.$

Da das Wasser beim Sättigen der Säure ausgetrieben wird, so setzt dies voraus, dass der unbenannte Körper entweder in dem Amygdalin 1 Atom Wasser enthalte, was er bei $+120^{0}$ nicht verliert, oder dass bei der Verwandlung in Amygdalinsäure 2 Atome von seinem Wasserstoff mit 1 Atom von seinem Sauerstoff zu Wasser verbunden werden. Beide Ansichten sind möglich.

Die Amygdalinsäure bildet eigenthümliche, bis jetzt wenig untersuchte Salze. Das *Baryterdesalz* ist gummiähnlich und verliert bei $+140^{0}$ alles Wasser, es wird dann milchweiss, porcellanähnlich, erträgt $+190^{0}$ ohne zersetzt zu werden, und nimmt in der Luft bis zu 7 Procent hygroscopisches Wasser auf. Das *Bleioxydsalz* wird gefällt, löst sich aber beim Auswaschen wieder auf, und das ungelöste wird beim Zutritt der Luft kohlensauer. Das *Silberoxydsalz* kann nicht hervorgebracht werden, weil ein Theil des Silbers reducirt niederfällt; das Gemisch nimmt dabei den Geruch nach Ameisensäure an.

Emulsin. Das Pflanzeneiweiss, sowohl aus süssen als bitteren Mandeln, Liebig's und Wöhler's Emulsin, bewirkt eine ganz andere Metamorphose des Amygdalins, ganz und gar beruhend auf einer katalytischen Kraft, die, sonderbar genug, weder das Eiweiss anderer Pflanzen noch das thierische Albumin besitzt. Da man vermuthen konnte, dass eine andere, in geringer Menge gegenwärtige Substanz dieselbe gigantische Kraft auf das Amygdalin ausübe, wie wenn z. B. 1 Theil Diastas nahe

an 2000 Theile Stärke in Traubenzucker und Stärkegummi verwandelt, so versuchten sie, dieses Eiweiss rein zu bekommen, auf folgende Weise: Aus der durch Auspressen von fettem Oel befreiten Mandelmasse wurde der Rest des Oels durch Aether ausgezogen, der Rückstand getrocknet, dann daraus das Eiweiss mit kaltem Wasser ausgezogen und mit Alkohol aus dieser Lösung in Wasser wieder ausgefällt. Die gefällten Klumpen waren aufs Neue im Wasser auflöslich, zum Beweis, dass sie durch die Fällung nicht in den coagulirten Zustand umgeändert worden waren. 1 Theil von diesem Eiweiss (im trocknen Zustande berechnet), zu einer Auflösung von 10 Theilen Amygdalin in Wasser gemischt, verwandelte dies in Bittermandelöl; jedoch nur in dem Falle, wenn so viel Wasser angewandt wurde, dass die ganze Menge des Oels in dem Wasser aufgelöst erhalten wurde, denn im entgegen gesetzten Falle bildet sich nicht mehr Oel, als das zur Auflösung des Amygdalins angewandte Wasser aufgelöst erhalten kann. Die Wirkung tritt zwar augenblicklich ein, erfordert aber zur Beendigung einige Stunden fortgesetzte Digestion bei + 40° bis + 50°. Daher kann man aus einer frisch bereiteten Emulsion von bitteren Mandeln das Eiweiss durch Alkohol fällen und aus der Flüssigkeit das Amygdalin gewinnen. Aber dies glückt nach einigen Stunden nicht mehr. Wird das Eiweiss durch Erhitzen bis zu + 80° und darüber coagulirt, so hat es ganz und gar das Vermögen verloren, auf Amygdalin katalytisch zu wirken. Daher entging auch dieses merkwürdige Verhalten Robiquet und Boutron-Charlard, weil diese versuchten,

das Amygdalin mit dem ausgekochten Rückstande der Mandeln, worin das Eiweiss coagulirt worden war, zusammen zu bringen.

Emulsin und Amygdalin zersetzen sich einander gemeinschaftlich, so dass keins von beiden wieder zu erhalten ist. Dies gleicht zwar im Allgemeinen nicht der Katalyse, bei welcher der katalysirende Körper an den chemischen Veränderungen keinen Theil nimmt. Nach Liebig's und Wöhler's Berechnung könnten aus dem Amygdalin entstehen:

2 At. Blausäure 2 At. Benzoylwasserstoff	= 30C	+ 26H	+ 2N	+ 4O.
1 At. Rohrzucker	= 6C	+ 10H	+	+ 5O
2 At. Ameisensäure	= 4C	+ 4H		+ 6O
7 At. Wasser	=	14H		+ 7O
1 At. Amygdalin	= 40C	+ 54H	+ 2N	+ 22O.

Diese Körper sind wirklich in der Flüssigkeit enthalten, neben einer gummiartigen Substanz, die sie von der Zersetzung des Eiweisses ableiten, dessen grosser Stickstoffgehalt hier nicht mit in Berechnung gezogen worden ist. Natürlicherweise ist diese Berechnung von den Producten der Zersetzung des Amygdalins nur vermuthungsweise aufgestellt worden.

Auf dem Grund der hier angeführten Versuche geben sie für die Bereitung eines stets gleichen Bittermandelwassers zum medicinischen Behuf die folgende Vorschrift: Man macht eine Emulsion von 2 Drachmen süssen Mandeln und löst in jeder Unze der durchgeseiheten Emulsion 17 Gran Amygdalin auf. Nach 6 Stunden enthält sie Bittermandelöl und auf jede Unze 2 Gran damit vereinigter Blausäure.

Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl.

Bekanntlich erstarrt das cyanfreie Bittermandelöl, mit concentrirtem kaustischem Ammoniak vermischt und einige Zeit damit in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen, zu einem krystallinischen Körper. Dieser wurde von Laurent entdeckt, welcher nun das Product der Einwirkung von Ammoniak einer noch ausführlicheren Untersuchung unterworfen hat *). Das erste Product, das Hydrobenzamid (Jahresb. 1838, S. 291), ist schon interessant genug, um alle Aufmerksamkeit zu verdienen. Es besteht nemlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, ohne Sauerstoff, und, wenn man annimmt, dass es das Radical der Benzoësäure $C^{14}H^{10}$ enthalte, so ist dies darin mit noch 2 Atomen Wasserstoff und mit 1⅓ Atom Stickstoff verbunden. Ein solcher Bruch vom Atom des Stickstoffs deutet darauf, dass hier ein Fehler verborgen liegt. Laurent hat diesen Fehler aufzufinden gesucht. Aber er hat ihn nur von einer Seite gesucht und gerade da, wo er am wenigsten wahrscheinlich zu sein scheint, nemlich dass das Atomgewicht des Stickstoffs, so wie wir es aus der Zusammensetzung der Salpetersäure und des Ammoniaks bestimmt haben, unrichtig ausgefallen sei, und dass, was wir als das Gewicht von 2 Atomen Stickstoff betrachten, eigentlich das Gewicht von 3 Atomen wäre, woraus folgt, dass die von ihm gefundenen 1⅓ Atome zufolge des richtigeren Atomgewichts eigentlich 2 Atome sind. Die Salpetersäure und das Ammoniak würden nach dieser Berechnung auf jedes Aequivalent 3 Atome Stickstoff enthal-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 181.

ten. Diese Idee ist nicht zuerst von Laurent ausgegangen, sondern von Bineau, und Laurent hielt sich davon so überzeugt, dass er sich darin nicht irren konnte, dass die Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem neuen Körper eine andere als 14 wäre, so dass er seine Versuche für eine entscheidende Bestätigung von Bineau's Ansicht betrachtet. Die von Laurent entdeckten und analysirten neuen Körper geben nach seiner Meinung nur Bestätigungen dazu. — Ich werde erst seine Versuche, und hierauf einige Betrachtungen darüber anführen.

Wenn man, anstatt cyanfreies Bittermandelöl, das rohe cyanhaltige mit concentrirtem flüssigen Ammoniak mischt, und das Gemisch einen Monat lang sich überlässt, so entstehen neben dem Hydrobenzamid noch mehrere andere Körper, in welchen die Bestandtheile des Oels sich mit Stickstoff verbunden haben, auf eine Weise, die weder die Gegenwart von Ammoniak noch von Cyan anzeigt, und diese Körper sind nicht leicht von einander zu scheiden. Da es nicht möglich ist, aus einer unvollständigen oder weniger deutlichen Beschreibung so zu referiren, dass das Angeführte an Deutlichkeit gewinnt, ohne unsicher in der Sache zu werden, so muss ich mit Laurent's eignen Worten die Bereitung und Scheidung dieser Körper anführen:

„Um diese Körper zu bereiten, goss ich 20 bis 25 Grammen Bittermandelöl in eine Flasche und dazu ein gleiches Volum concentrirten kaustischen Ammoniaks, und liess das Gemisch ein Monat lang in Ruhe. Nach Ablauf dieser Zeit war das Oel zu einer festen, gelben, barzähnlichen

Masse erstarrt. Ich nahm das oben aufschwimmende Ammoniak weg, und wusch den Rückstand mit ein wenig Aether, welcher etwas unverändert gebliebenes Bittermandelöl daraus auflöste. Darauf wurde derselbe wiederholt mit Aether oder Alkohol gekocht. Aus jeder abgegossenen Portion wurden Krystallisationen erhalten, die nach jeder Abkochung verschieden waren. Die Verschiedenheit dieser Krystalle kann man nicht ohne ein Microscop von wenigstens 300facher Vergrösserung erkennen. Vor der Anwendung desselben hatte ich mehrere Analysen angestellt, deren Resultate ich nicht erklären konnte."

„Ich habe mit dem Microscop alle die Krystallisationen untersucht, die erhalten worden waren, und die Körper zusammengelegt, welche gleiche Form hatten. Darauf habe ich jede besondere Art aufs Neue aufgelöst und umkrystallisirt, bis ich Krystallisationen erhielt, deren Krystalle einerlei Form hatten."

Man erhält auf diese Weise 5 verschiedene Körper:

1. Hydrobenzamid, wiewohl in geringerer Menge, und welches nach 1 oder 2 Umkrystallisirungen verschwindet, weil es durch Alkohol in Ammoniak und Benzoylwasserstoff zersetzt wird. Es ist von diesen Körpern derjenige, welcher sich am besten in Alkohol und Aether auflöst.

2. Benzhydramid, ziemlich löslich in Aether, aber weniger in Alkohol.

3. Einen Körper, der weniger löslich ist und in so geringer Menge erhalten wurde, dass ich zu seiner Untersuchung nicht genug hatte.

4. Azobenzoile, welches wenig in Alkohol und noch weniger in Aether löslich ist.

5. Benzoylazotid, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Der erstere löst beim Kochen nur $\frac{1}{400}$ seines Gewichts davon auf.

Bei dieser Bereitung befindet sich in der ersten Aetherabkochung alles Hydrobenzamid, beinahe alles Benzhydramid und sehr wenig von dem in 3 erwähnten Körper aufgelöst. Das ungelöste enthält Azobenzoil und Benzoylazotid, die durch kochenden Alkohol geschieden werden können, der das erstere auflöst, und mit dem die Kochung so lange wiederholt wird, bis man unter dem letzteren keine Krystalle von dem ersteren mehr entdecken kann."

Benzhydramid. Das *Benzhydramid* ist farblos und ohne Geruch und Geschmack. Seine Krystalle bilden rechtwinklige, vierseitige, kurze, zweiseitig zugespitzte Prismen, zuweilen auch sechsseitige Prismen. Es ist schwer von dem in 3 erwähnten Körper zu unterscheiden, dessen Krystalle jedoch viel länger relativ zur Dicke sind, von der Mitte nach den Enden zu schmäler werden und mit einem stumpfen Winkel zugespitzt sind. Es ist unlöslich in Wasser, schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt durchscheinend, gummiähnlich. Bei der trocknen Destillation gibt es einen schwachen Geruch nach Blausäure, ein Oel, einen krystallinischen Körper und lässt Kohle zurück. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht zersetzt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,00	14	84,75
Wasserstoff	6,16	12	5,94
Stickstoff	8,90	$1\frac{1}{3}$	9,31.

Dies ist die procentische Zusammensetzung des Hydrobenzamids; in seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet es sich aber davon characteristisch dadurch, dass das Hydrobenzamid durch Salzsäure in Ammoniak und Benzoylwasserstoff zersetzt wird, während dagegen das Benzhydramid mit dieser Säure unverändert gekocht werden kann, und also seine Bestandtheile offenbar auf eine andere Weise zusammengepaart enthält, wie das Hydrobenzamid.

Das *Azobenzoile* bildet ein weisses, wie Stärke glänzendes, geruchloses Krystallpulver, welches unlöslich in Wasser ist, aber sich in 100 Theilen kochenden Alkohols und noch reichlicher in Aether löst. Jedes Korn zeigt sich unter dem Microscop als ein plattes und schiefes Prisma, oder vielmehr als ein längliches unregelmässiges, sechsseitiges Blatt. Bei zu geringer Vergrösserung sieht jedes Korn eiförmig, auf der Mitte hell und auf den Längsseiten dunkel aus. Es schmilzt, fliesst schwer und erstarrt durchscheinend, gummiähnlich. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, es liefert dabei ein Oel, einen festen Körper und lässt Kohle zurück. Es besteht aus: Azobenzoile.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,45	14	85,58
Wasserstoff	5,25	10	4,99
Stickstoff	9,30	$1\frac{1}{5}$	9,43.

Es enthält also 2 Atome Wasserstoff weniger, als das vorhergehende.

Das *Benzoylazotid* bleibt nach dem Auskochen der ersteren mit Alkohol zurück in Gestalt eines farblosen Pulvers, welches unter dem Microscop keine Zeichen von krystallinischer Textur zeigt. Es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt und

erstarrt gummiähnlich, gibt bei der trocknen Destillation ein Oel, ein krystallinisches Sublimat und lässt Kohle zurück. Im Wasser ist es unlöslich; kochender Alkohol löst $\frac{1}{350}$ bis $\frac{1}{400}$ davon auf und scheidet es beim Erkalten in Körnern wieder aus, die, bei 300facher Vergrösserung gesehen, gerade rhombische Prismen sind, von gleicher Höhe und Dicke, alle gleich und sehr regelmässig. Zuweilen ist die quere Endfläche durch mehrere Facetten ersetzt. Mit kaustischem Kali übergossen waren sie in andere gleich grosse Krystalle verwandelt, aber mit einem weit spitzeren Rhomboëder zur Basis, und die im Liegen rectangulären Tafeln gleichen. Die neuen Krystalle sind gleich unlöslich. Dieser Körper besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,03	14	81,72
Wasserstoff	4,88	10	4,70
Stickstoff	13,09	2	13,58.

Zu den nun angeführten, aus dem Bittermandelöl erhaltenen Körpern hat er ferner die Untersuchung von ein Paar anderen gefügt.

Benzoinamid. *Benzoinamid.* Dieser Körper wird aus dem Benzoin (d. h. dem Körper, welcher sich bildet, wenn kaustisches Kali mit Benzoylwasserstoff lange in einem bedeckten Gefäss in Berührung gelassen wird, wobei das letztere ohne Veränderung in seiner Zusammensetzung andere chemische Eigenschaften bekommt), erhalten, wenn dasselbe mit kaustischem Ammoniak ein Paar Monate in Berührung gelassen wird. Dadurch verändert es sich auf eine solche Weise, dass es in kochen-

dem Alkohol und in Aether beinahe unlöslich wird. Alkohol zieht daraus unverändertes Benzoin, worauf kochender Aether den neuen Körper auflöst und beim Erkalten wieder fallen lässt in Gestalt eines farblosen Pulvers, welches unter dem Microscop sich als äusserst feine, seideglänzende Nadeln zeigt. Es ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt und erstarrt zu einer faserigen Masse, und kann unverändert überdestillirt werden. Im Wasser ist es unlöslich. Es hat absolut dieselbe Zusammensetzung wie das Benzhydramid, und unterscheidet sich also von diesem nur durch eine analoge Verschiedenheit in der inneren Anordnung der Atome, wie die, auf welcher die Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften des Benzoylwasserstoffs und Benzoins beruht.

Azobenzoide. Wenn man Wasserdämpfe durch Bittermandelmasse von oben nach unten treibt und also, ausser dem Oel, andere Stoffe in diesem Wasser gelöst erhält, so bekommt man weniger Oel, welches gelb ist, aber mit der Zeit braun wird. Dieses Bittermandelöl verhält sich mit Ammoniak anders, wie das auf die gewöhnliche Weise destillirte, wo das verdichtete Wasser nur flüchtige Stoffe enthält. Nach einem Monat ist es braun und dick. Alkohol zieht ein braunes Oel aus, aber kein Hydrobenzamid; der Rückstand ist unlöslich in Alkohol und Aether, und zeigt bei der stärksten Vergrösserung keine Zeichen von Krystallisation. Aber nach dem Schmelzen erstarrt er zu einer körnigen krystallinischen Masse; bei der trocknen Destillation liefert er Oel und einen festen Körper. Er besteht aus: Azobenzoide.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,22	14	83,21
Wasserstoff	5,55	11	5,33
Stickstoff	11,23	$1^2/_3$	11,46.

Laurent's Ansicht über die Zusammensetzung dieser Körper wird durch folgende rationelle Formeln ausgedrückt, worin A ein Stickstoffatom ausdrückt, welches $^2/_3$ so viel wiegt, als wir für das Atomgewicht des Stickstoffs annehmen.

1. Benzhydramid $= C^{14}H^{10}A^2 + 2H$
2. Azobenzoide $= C^{14}H^{10}A^2$
3. Benzoylazotid $= C^{14}H^{10}A^2 + A$
4. Benzoinamid $= C^{14}H^{10}A^2 + 2H$.
5. Azobenzoid $= (C^{14}H^{10}A^2 + A) + (C^{14}H^{10}A^2 + 2H)$.

Das letztere wäre demnach eine Verbindung von № 1 mit № 3.

Das Interesse der hier beschriebenen Verbindungen ist sehr gross. Ihre Art ist neu. Sauerstofffreie Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind vorher nicht studirt worden und bei dem Betreten eines neuen Feldes muss man, um nicht irre geführt zu werden, nach allen Seiten sehen. — Auf die Weise, wie es Laurent gethan hat, der Sicherheit aus der Atomenanzahl von Kohlenstoff in den untersuchten Verbindungen ein grösseres Stimmrecht zu geben, als den, mit allen Verhältnissen in der besser gekannten unorganischen Natur übereinstimmenden Resultaten aus den relativen Volumen des Stickgases und Sauerstoffgases, oder des Stickgases und Wasserstoffgases in den Stickstoffoxyden und in dem Ammoniak, hat keinen gültigen Grund, und scheint die Nothwendigkeit vorauszusetzen, sich nach anderen Ansichten umzusehen, wenn es auch

nicht glückt, unter den mehreren möglichen die zu treffen, welche die richtige ist.

Laurent geht bekanntlich von der Ansicht aus, dass ein organischer Körper, als aus einem Radical und einem elektronegativeren Körper, Sauerstoff, Salzbilder u. s. w., zusammengesetzt betrachtet, in dem Radical einen Theil dieses elektronegativeren Bestandtheils enthalten kann, einen integrirenden Theil des Radicals selbst ausmachend und darin gewisse Atome, gewöhnlich des Wasserstoffs ersetzend, so dass die Aequivalente des elektronegativen Körpers, zu den Aequivalenten des Wasserstoffs addirt, eine gewisse Grundformel von Kohlenstoff und Wasserstoff repräsentiren. Diese Art, die organischen Verbindungen zu betrachten, ist durch zwei Umstände veranlasst, nemlich:

1. Die Anwendung eines von Dumas aufgestellten, seine sogenannte Substitutions-Theorie ausmachenden Gesetzes, dass, wenn z. B. Sauerstoff oder Chlor aus einem wasserfreien organischen Körper Wasserstoff in Gestalt von Wasser oder Salzsäure abscheiden, der Körper eben soviel Aequivalente Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, als er von Wasserstoff verloren hat, die durch den Sauerstoff oder das Chlor substituirt werden, wovon diese Lehre den Namen Substitutions-Theorie erhalten hat. Dieses Gesetz ist jedoch nichts anderes, als eine Darstellung von dem, was in einigen Fällen stattfindet, wenn Sauerstoff und Chlor im Ueberschuss vorhanden sind; es gibt eine Menge Fälle, wo der Wasserstoff fortgeht, ohne ersetzt zu werden, und andere, wo die scheinbare Ersetzung nicht zu gleichen Aequivalenten geschieht, und es kann nicht für ein Gesetz genommen werden, ohne dass es

Veranlassung zu Irrthümern gibt. Nimmt man dann zugleich die scheinbare Ersetzung, so wie Laurent, (es ist unsicher, wie Dumas sie gemeint hat) auf die Weise, dass der elektronegative Körper, welcher in die Verbindung eingeht, darin keine andere Rolle spielt, als die des Repräsentanten für den herausgegangenen Wasserstoff, und wozu der Name Substitutions-Theorie unbedingt führt, so werden die Ansichten noch verwickelter und von der Analogie mit der unorganischen Natur, dem einzigen Leitfaden, den wir bei unseren Forschungen in diesem Gegenstande besitzen, abweichender.

2. Der andere Umstand, welcher wirklich eine factische und wohl begründete Stütze für die Annahme des Sauerstoffs als Bestandtheiles organischer Radicale zu enthalten scheint, wird von dem Benzoylwasserstoff und dem Chlorbenzoyl ausgemacht, in welchen ein oxydirter Körper mit Wasserstoff und mit Chlor verbunden zu sein scheint, und dies so einfach und klar, dass man diesem ersten Gesichtspunkte, aus welchem diese merkwürdigen Verbindungen von den geistreichen Chemikern, die sie entdeckten, dargestellt wurden, allgemein beigetreten ist. Ich werde jedoch nun zeigen, dass, wenn die Zusammensetzung dieser Körper mit dem, was die unorganische Natur gleichartiges darbietet, verglichen wird, die Zusammensetzung sich ganz anders zeigt. Wir haben angenommen, dass die Benzoësäure aus Benzoyl und Sauerstoff, und das Benzoyl aus $C^{14}H^{10}O^{2}$ bestehe. Offenbar verhält sich hier das Benzoyl zur Benzoësäure, wie das Mangansuperoxyd, $\ddot{\text{Mn}}$, zur Mangansäure, $\dddot{\text{Mn}}$. Es muss also, wenn es in isolirter Gestalt existirt,

ein Oxyd sein aus $C^{14}H^{10}+2O$, vielleicht richtiger C^7H^5+O, und das wahre Benzoyl ist $C^{14}H^{10}$. Ich habe bereits in der letzten Auflage meines Lehrbuchs der Chemie diese Ansicht von der Zusammensetzung der Benzoësäure als diejenige angedeutet, welche vorgezogen zu werden verdiene. Das Chlorbenzoyl, welches aus $C^{14}H^{10}O^2+\bar{C}l$ besteht, ist also Benzoësäure, worin ein Aequivalent Sauerstoff gegen 1 Aequivalent Chlor vertauscht worden ist. In der unorganischen Natur gibt das Chrom, Wolfram und Molybdän ganz entsprechende Beispiele, von $CrO^2+\bar{C}l$, $MoO^2+\bar{C}l$ und $WO^2+\bar{C}l$, aber wir haben, seitdem wir diese Körper kennen, niemals $\dddot{Cr}$, $\dddot{Mo}$ und $\dddot{W}$ für Radicale gehalten, die mit Chlor verbunden werden können, weil hier die Kenntniss der wirklichen Radicale offen und unzweideutig vor Augen lag. Dies war keinesweges der Fall mit dem Radical der Benzoësäure, als die Untersuchung des Bittermandelöls, die schönste Arbeit in der Pflanzenchemie, welche wir besitzen, von Liebig und Wöhler publicirt wurde, (Jahresb. 1834, S. 197), denn solche Beispiele von gleichartigen Verbindungen aus der unorganischen Natur waren damals noch nicht entdeckt. Nachdem nun aber mehrere davon bekannt geworden sind, ist die Zeit da, Vergleichungen zu machen. Nennen wir nun $C^{14}H^{10}$ Benzoyl und bezeichnen dies mit Bz, so können wir die Formel $\dddot{Cr}+\bar{C}l$ mit $\dddot{Bz}+\bar{C}l$, und $2\dddot{Cr}+Cr\bar{C}l^3$ mit $2\dddot{Bz}+Bz\bar{C}l^3$ vergleichen, und es ist offenbar, dass das Benzoylchlorid eine Verbindung von 2 Atomen Benzoesäure mit 1 Atom Benzoylsuperchlorid ist, das Schwefelbenzoyl $=\dddot{Bz}+\overset{'''}{Bz}$,

und der Benzoylwasserstoff entweder $2\ddot{B}z + BzH^2$, oder das Oxyd von einem anderen Radical $C^7H^6 + O$, wovon 2 Atome, bei dem Verlust von 2 Atomen Wasserstoff, zur Bildung der Benzoylverbindungen Veranlassung geben. Zu entscheiden, welche von den beiden letzteren Ansichten die passendere ist, dürfte gegenwärtig nicht möglich sein. Was übrigens solche Verbindungsweisen betrifft, besonders die zwischen Oxyden und Chloriden, so bietet die unorganische Natur eine grosse Anzahl von Beispielen in variirenden Verhältnissen dar, z. B. $2\dot{P}b + Pb\text{Cl}$, $\dot{C} + C\text{Cl}^2$ oder Chlorkohlenoxyd. Weiter unten werden wir mehrere deutliche Beispiele aus der organischen Natur sehen, in welchen das Radical der Ameisensäure ähnliche Verbindungen gibt. — Das Angeführte dürfte hinreichen zu zeigen, dass kein hinreichender Grund vorhanden ist für die Annahme, dass Radicale in der organischen Natur Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten könnten.

Nach dieser Abschweifung kommen wir nun wieder zu den Laurent'schen Verbindungen. Ihre empirischen Formeln sind:

1. Benzoinamid, Hydrobenzid und Benzhydramid $= 21C + 18H + 2N$.
2. Azobenzoile . . . . . $= 21C + 15H + 2N$.
3. Benzoylazotid (Stickstoffbenzoyl) . . . . . . $= 14C + 10H + 2N$.
4. Azobenzoid . . . . . $= 43C + 28H + 4N$.

Diese können nun auf vielfache Weise betrachtet werden. Das Stickstoffbenzoyl, № 3, zeigt sich sogleich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als $Bz\text{N}$, d. h. es besteht aus 1 Aequivalent Benzoësäure-Radical, dem eigentlichen Benzoyl, und 1

Aequivalent Stickstoff. Das Azobenzoid, wenn es anders nicht, wie es allerdings möglich ist, aus einem Gemenge von mehreren, gleich unlöslichen Körpern besteht, kann, wie Laurent angegeben hat, eine Verbindung von 1 Atom Stickstoffbenzoyl und 1 Atom Benzhydramid sein, zumal da es Doppeläquivalente von Stickstoff enthält, und die ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen ausweist, dass es kein verdoppeltes Atom sein kann.

Als was die unter № 1 und 2 angeführten Körper zu betrachten sind, ist unmöglich zu sagen. Sie können sein 1) stickstoffhaltige Radicale die sich vielleicht mit Sauerstoff, Chlor oder Schwefel verbinden lassen. 2) Amide; 3) Verbindungen von Kohlenstickstoff mit Kohlenwasserstoff; 4) Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Stickstoff, u. s. w; und daraus sieht man leicht ein, dass, wenn z. B. das Hydrobenzid wahrscheinlich ein Amid $= C^{21}H^{12} + N\!\!\!-\!H^2$ ist, wovon 2 Atome bei der Zersetzung mit Salzsäure, 3 Atome Bittermandelöl und 2 Atome Ammoniak hervorbringen, so kann das Benzhydramid z. B. eine Verbindung von 3 Atomen des Radicals von Bittermandelöl mit 2 Atomen Stickstoff $= 3C^7H^6 + 2N$ sein, oder etwas anderes der Art. Das Azobenzoile wäre mit 1 Atom Wasserstoff weniger, $= 3Bz + 2N\!\!\!-$; die Hauptsache aber ist, nicht zu glauben, dass wir über ihre Zusammensetzungsart einen richtigen Begriff haben, und alle Ansichten davon, die nun aufgestellt werden können, als schwankende Vermuthung anzusehen.

Laurent*) hat die Wirkung der rauchenden Bittermandelöl mit Schwefelsäure.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 192.

Schwefelsäure auf das Bittermandelöl untersucht. Die Producte davon werden nicht immer gleich, und er vermuthet, dass dies eine Folge der Verschiedenheit des Oels sei, herrührend von der gleichzeitigen Anwendung von Kernen von Pfirschen, Kirschen, Aprikosen und dergleichen bei der Bereitung.

Wenn man 3 Volumtheile Bittermandelöl mit 1 Th. rauchender Schwefelsäure umschüttelt und 24 Stunden lang in Ruhe lässt, so findet man es dann braun und von Krystallen verdickt. Mischt man ein wenig Wasser hinzu, so löst sich darin die Säure, während sich eine halbfeste, braune, fettige Masse abscheidet. Wird diese mit Wasser gewaschen und darauf mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, so bleibt ein weisses, in kaltem Alkohol wenig lösliches Pulver zurück. Das in der spirituösen Flüssigkeit aufgelöste hielt Laurent, wie ich vermuthe unrichtigerweise, nur für unverändertes Bittermandelöl.

Das erhaltene weisse Pulver löst sich in kochendem Alkohol und schiesst daraus beim Erkalten an. Bei einer der Darstellungen krystallisirte es in feinen Nadeln, die unter dem Microscop eine rhombische Basis zeigten, und bei einer anderen Darstellung in Nadeln von rectangulären Prismen, aber beide Arten fanden sich nie beisammen. Sie hatten jedoch gleiche Zusammensetzung, wiewohl die Krystallform einer jeden verschiedenen Art bei ihrer Umkrystallisirung immer wieder erhalten wurde. Wurden aber die rectangulären Prismen geschmolzen und aufgelöst und umkrystallisirt, so

gaben sie rhombische Prismen. Es besass übrigens folgende Eigenschaften: Feine Nadeln mit zweiflächiger Zuspitzung, schmelzbar bei $+ 160^{0}$, krystallinisch erstarrend, und mit Flamme ohne Rückstand verbrennend, gibt bei der Destillation ein gelbes Oel, welches gegen das Ende grünlich wird. Aether löst einen Theil von dem Oel auf und lässt einen krystallinischen Körper in langen Blättern zurück. Kochende Salpetersäure greift es schwierig an. Benzoësäure wird dabei nicht gebildet. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme auf und Wasser fällt es daraus etwas verändert. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,55	56	75,52
Wasserstoff	5,43	23	5,06
Sauerstoff	19,02	5½	19,42.

Laurent gibt für diese Verbindung die sonderbare Formel $2Bz + \frac{3}{2}\dot{H}$, worin Bz Benzoyl bedeutet, und nennt sie aus diesem Grunde Hydrate de Benzoyle. Eine richtigere Rechnung wäre $4Bz + 3\dot{H}$ gewesen. Aus welchem Grunde er darin die Gegenwart von Wasser, als Wasser, annimmt, hat er nicht angegeben; denn er hat daraus kein Wasser abgeschieden. Ich habe sehr Ursache zu vermuthen, dass diese Analyse fehlerhaft ist, insofern wahrscheinlich ein Bestandtheil übersehen worden ist, nämlich Schwefel. Bei dem Einfluss der Schwefelsäure auf organische Körper werden Verbindungen gebildet, die Schwefel und Sauerstoff enthalten, analog mit Mitscherlich's Sulfobenzid. Da das Atomgewicht des Schwefels dem von 2 Atomen Sauerstoff so nahe gleich ist, so

kann es leicht stattfinden, dass man bei einer Verbrennungsanalyse den Schwefel, welcher dabei verloren geht, als Sauerstoff berechnet. Ich werde weiter unten beim Naphtalin einen Körper beschreiben, welcher diesem in Betreff der Zusammensetzung und Eigenschaften so ähnlich ist, dass man sie wohl für identisch halten könnte.

Laurent fand, dass dieser Körper, mit Kalihydrat gekocht, sich nicht darin auflöst, dass er aber, wenn die Lösung zu einem höheren Grade concentrirt wird, darauf schmilzt und dann wie ein Oel darauf schwimmt. Dieses Oel löst sich dann in der Lauge, wenn man mehr Wasser zusetzt, und Säuren fällen den aufgelösten Körper unverändert wieder aus. Das abgeschiedene Oel fand er aus 1 Atom des neuen Körpers (das Atomgewicht nach Laurent's Formel berechnet), 1 Atom Kali und 14 Atomen Wasser zusammengesetzt. In der Luft verliert es 4 Atome Wasser und schiesst mit den übrigen 10 Atomen allmälig an, die bei einer Temperatur von einigen Graden über + 100° abgeschieden werden können. Die trockne Verbindung enthält 17,5 Procent Kali. Das Oel ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Dieser Körper ist keine Säure, seine Lösung in Alkohol röthet nicht das Lackmus, und er verbindet sich nicht mit Ammoniak. Von Chlorgas wird er im Schmelzen verändert, er liefert einen im Wasser löslichen, krystallisirenden, und einen ölähnlichen in Alkohol und Aether löslichen Körper, welcher letztere sich auch in Kalihydrat auflöst und, daraus mit einer Säure gefällt, eine krystallisirende Substanz bildet, die nicht Benzoësäure ist.

Die in Wasser aufgelöste Schwefelsäure, welche nach der Behandlung des Bittermandelöls mit rauchender Schwefelsäure den vorhin erwähnten Körper abgeschieden hatte, gab nach dem Verdunsten bis zu einer gewissen Concentration eine auf der Oberfläche schwimmende, halbfeste Masse, die, in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt, die von Winckler entdeckte Mandelsäure (Jahresb. 1838, S. 252) zu sein schien, welche aus 1 Atom Ameisensäure, 1 Atom Benzoylwasserstoff und, im wasserhaltigen Zustande, 1 Atom Wasser besteht, womit die Analyse sehr nahe übereinstimmte.

Mandelsäure, Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bittermandelöl.

Laurent*) hat ferner das Alpha- und Beta-Harz aus Terpenthin, Unverdorben's Pininsäure und Silvinsäure, analysirt und Resultate erhalten, die vollkommen mit den Analysen, welche lange vorher von Liebig und von Trommsdorff mit diesen Harzen angestellt worden sind, übereinstimmen, dass nemlich beide $C^{20}H^{30}+2O$ sind. Diese Analysen scheinen Laurent unbekannt gewesen zu sein.

Harze. Pininsäure und Silvinsäure.

Laurent**) hat die Zusammensetzung des krystallisirten Animeharzes untersucht und sie auf folgende Weise gefunden:

Resina anime.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	84,6	40	85,5
Wasserstoff	11,5	66	11,5
Sauerstoff	3,9	1	3,0.

0,9 Procent Abweichung in dem Kohlenstoffgehalt von der Rechnung gibt keinen grossen Be-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 324.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 314.

griff von der Genauigkeit der Formel oder des Versuchs.

Copalfirniss. Böttger*) gibt folgende Vorschrift zu einem vortrefflichen Copalfirniss für Papparbeiten, Karten und feine polirte Holzarbeiten. Man zerreibt wasserhellen reinen Copal zum möglichst feinsten Pulver, übergiesst 4 Theile davon mit einer Auflösung von 1 Theil Campher in 12 Theilen Aether, verschliesst das Gefäss und schüttelt zuweilen um; wenn der Copal theils aufgelöst theils aufgeschwollen ist, setzt man 4 Theile Alkohol von 0,833 oder besser wasserfreien und $1/4$ Th. rectificirtes Terpenthinöl zu. Dann schüttelt man sehr wohl um und der Firniss ist zum Gebrauch fertig. Nach einigen Tagen setzt sich daraus ein Ueberschuss von Copal ab, der durch Aether aufgeweicht worden ist, und lässt die überstehende Flüssigkeit wasserklar. Er ist nun in seiner Vollkommenheit. Die abgesetzte Schicht wird bei der nächsten Firnissbereitung aufgelöst. Er gibt einen Ueberzug, welcher klar und farblos wie Glas ist, dabei hart mit einem gewissen Grade von Biegsamkeit, so dass er nicht springt; aber er kann, wenn man es wünschen sollte, weniger hart gemacht werden, wenn man ein wenig klaren venetianischen Terpenthin zusetzt.

Caoutchouc, neue Art, es in einen emulsionsähnlichen Zustand zu versetzen. Ein Caoutchouc-Fabrikant in London, Sumers, hat auf folgende Methode, das Caoutchouc in einen emulsionsartigen Zustand zu versetzen, ein Patent verlangt. Man zerschneidet das Caoutchouc in feine Theile, übergiesst diese mit concentrirtem kaustischen Ammoniak und lässt es damit 4

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 253.

Monate lang verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der grösste Theil des Caoutchoucs gelöst. Die Lösung wird von dem noch nicht aufgelösten Theil abgegossen und im Wasserbade zur Verflüchtigung des Ammoniaks erhitzt, wobei das Caoutchouc im emulsionsartigen Zustande niederfällt, so fein vertheilt, dass die überstehende Flüssigkeit, die nach ungleich weit getriebener Verdunstung von stärkerer oder schwächerer Consistenz erhalten wird, ganz so, wie der natürliche Caoutchoucsaft, zur Hervorbringung von Caoutchouc-Ueberzügen oder von Caoutchouc-Instrumenten angewandt werden kann.

Pflanzenfarben. Versuche über die Farbstoffe, von Chevreul.

Ueber den Einfluss, welcher auf die zum Färben angewandten Farbstoffe von den Reactionsmitteln, denen sie beim täglichen Gebrauch oder bei sonstigen Gelegenheiten ausgesetzt sind, ausgeübt wird, hat Chevreul eine lange Reihe von Versuchen angestellt. Die Resultate davon hat er in einer der Academie der Wissenschaften zu Paris eingereichten Abhandlung: *Recherches sur la teinture*, mitgetheilt, aus welcher die Königl. Akademie einen besonderen Auszug erhalten hat. Sie zerfällt in 4 Abtheilungen:

Die erste dieser Abtheilungen enthält den Plan, welchen der Verfasser bei seinen Vorlesungen, an der Gobelin-Fabrik zu Paris, über die Anwendung der Chemie auf die Färbekunst befolgt.

Betrachtet man die Erscheinungen, welche diese Kunst darbietet, genauer, so findet man, dass ein Theil davon in das Bereich der Physik, ein anderer in das der Chemie gehört. Der *physikalische* Theil umfasst vorzüglich zwei Klassen von Erscheinungen, nemlich *die, welche durch*

Vermischung der Farben entstehen, und *die, welche in der Juxtaposition* oder Nebeneinanderlagerung der Farben, ihren Grund haben. Zu den ersteren gehört z. B. die Hervorbringung von Grün durch Vermischung von Blau und Gelb, oder von Schwarz durch Vermischung von Blau, Roth und Gelb, so wie die Wegnahme einer mehr oder weniger gelben Farbe bei einem weissen Zeug oder Papier durch Zusatz von einer ins Violette sich ziehenden blauen Farbe. In allen diesen Fällen fasst das Auge nur eine Farbe auf, nemlich die, welche durch die Vermischung entsteht. Wenn dagegen zwei Farben nur neben einander gelegt sind, so sieht das Auge sie beide, aber es beurtheilt sie ganz anders, als wenn jede derselben besonders in einem ungefärbten Licht gesehen wird. Dieser merkwürdige Umstand ist oft von grosser Wichtigkeit, wenn man z. B. zwei Zeuge neben einander hält, um den Unterschied ihrer Farbe zu bestimmen, oder wenn man beurtheilen will, ob die Nüancen in derselben Farbenskala gleich weit von einander entfernt sind, oder bei der Vergleichung einer und derselben Farbenart auf Zeugen, welche verschiedene Grundfarben haben. — Die *chemische* Theorie der Färbekunst ruht auf 4 besonderen Kenntnissen, nemlich auf der Kenntniss 1) der Körper, welche beim Färben mit einander in Berührung kommen; 2) der Umstände, unter welchen diese Körper wirksam sind; 3) der Phänomene, welche während der wechselseitigen Wirkung dieser Körper vorgehen können; 4) der Eigenschaften der hervorgebrachten gefärbten Verbindungen. Aber diese Theorie erfordert noch zu ihrer Vollendung eine Menge von

Untersuchungen, bei denen man auf mehrere Schwierigkeiten stösst, herrührend 1) von der Quantität der Stoffe, die sich beim Färben in dem Zeug befestigen und welche selten 1 Procent vom Gewicht des letzteren beträgt; 2) von der schwachen Verwandtschaft des Zeuges zu diesen Stoffen; 3) von der noch unvollkommenen Kenntniss von der Zusammensetzung einer Menge solcher Farbstoffe, die organischen Ursprungs sind, und 4) davon, dass von den letztgenannten Stoffen bei dem Färbungsprocesse viele erfordert werden. Diese Schwierigkeiten hat der Verfasser dadurch zu beseitigen gesucht, dass er die Stoffe, welche den Gegenstand seines Vorlesungscursus ausmachen, in 8 Abtheilungen klassificirt, deren jede eine besondere Abhandlung ausmacht, und welche so geordnet sind, dass sie einen allmäligen Uebergang von den einfachsten zu den schwierigsten Untersuchungen bilden. *Die erste dieser Abhandlungen* umfasst die Vorbereitung der Zeuge, die gefärbt werden sollen. *Die vier folgenden Abtheilungen* handeln nach einander von den wechselseitigen Wirkungen zwischen dem Zeug und den einzelnen Körpern, Säuren, Salzbasen und Salzen. *Die sechste Abtheilung* umfasst die Wirkungen, welche zwischen dem Zeug und Säuren, Basen oder Salzen in Verbindung mit solchen indifferenten Farbstoffen, welche durch Untersuchungen wohl bekannt und characterisirt worden sind, stattfinden. *Die siebente Abtheilung* enthält dieselben wechselseitigen Wirkungen, wenn der Farbstoff organischen Ursprung hat und in Betreff seiner Zusammensetzung nicht genau bestimmt ist. *Die achte oder letzte Abtheilung* handelt von dem Vermögen der gefärbten

Zeuge, die Einwirkung von Wärme, Licht, Wasser, Sauerstoff, Luft, Kochen und Reagentien zu vertragen.

Der Verfasser schliesst die *erste Abhandlung* mit einer klassificirten Darstellung der verschiedenen Grade von Vollkommenheit, zu welcher die industriellen Künste durch den Einfluss der Chemie gelangt sind; eine Zugabe, die jedoch nur indirecten Zusammenhang mit dem Hauptgegenstande der Abhandlung hat.

Die *zweite Abtheilung* enthält die Untersuchungen des Verfassers über die Quantitäten von Wasser, welche verschiedene Zeuge und deren Rohstoffe in Atmosphären von 65°, 75°, 80° und 100° Wassergehalt nach Saussure's Hygrometer aufnehmen. Die Zeuge oder die Stoffe, deren hygroscopisches Vermögen untersucht werden sollte, wurden erst in einem Glasrohr getrocknet, welches in einem Oelbad bis zu + 120° erhitzt gehalten wurde, während dem ein über Chlorcalcium getrockneter Luftstrom durch die Röhre getrieben wurde. Diese Operation wurde 3 Stunden lang fortgesetzt, welche Zeit hinreichte, um aus dem Zeug alle Feuchtigkeit zu entfernen. Auch wurden Versuche angestellt, das Zeug im Vacuum über Chlorcalcium zu trocknen, aber diese Methode hatte keine Vorzüge vor der ersteren. Die getrockneten Zeuge wurden auf eine solche Weise gewogen, dass sie während des Wägens vollkommen vor Luftzutritt geschützt waren, worauf sie in feuchte Atmosphären gebracht und darin 24 Stunden bis 20 Tage gelassen wurden. Die Resultate von diesen Versuchen hat der Verfasser in einer Tabelle aufgestellt. Die allgemeine Fol-

gerung, welche daraus gezogen werden kann, ist, dass der Unterschied in dem Gewicht der Feuchtigkeit, welche unter gleichen Umständen von verschiedenen Zeugen aufgenommen wird, nicht besonders bedeutend ist, in so fern sie nicht eine bedeutende Menge fremder Stoffe enthalten, wie es z. B. der Fall ist mit roher Seide oder Wolle, die nicht von Schweiss befreit worden ist. Es dürfte hinreichen, hier die Gewichte von Wasser anzuführen, welche 100 Theile der folgenden Zeuge als Maximum und als Minimum von Feuchtigkeit aufnehmen:

	Maximum	Minimum
Zeug von Hanf	35,40	24,34
Leinen . . .	32,87	25,65
Baumwolle . . .	30,87	23,30
Seide	33,20	28,91
Wollenzeug .	36,70	28,01.

In einer Einleitung zu der *dritten*, *vierten*, *fünften* und *sechsten Abtheilung* (wovon die beiden letzteren noch nicht hier her gelangt sind) wird angedeutet, dass in diesen die Veränderungen, welche die Farben von den allgemeinsten Agentien, als reinem Wasser, atmosphärischer Luft, Sonnenlicht und Wärme erleiden, zu beschreiben seien. Der Verfasser schreibt diese Veränderungen drei Ursachen zu 1) einem unwägbaren Agens, als Wärme, Licht, Elektricität; 2) der wechselseitigen Verwandtschaft der Körper; 3) der katalytischen Kraft.

Die dritte Abtheilung enthält die Wirkung des Wassers auf gefärbte Zeuge. — Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hat reines und vollkommen luftfreies Wasser nur auf solche gefärbte Zeuge

Wirkung, aus denen die Farbe durch Wasser ausgezogen werden kann, entweder gänzlich, oder, wie gewöhnlich, nur theilweise. Wolle, theils mit Alaun allein, theils mit Alaun und Weinstein gebeitzt, und mit Wau, Gelbholz, Orlean, Orseille, Brasilienholz, Blauholz, Krapp und Cochenille gefärbt, wurde in destillirtem Wasser aufbewahrt. Nach Verlauf eines Monats fand sich, dass keine dieser Farbenproben eine Veränderung erlitten hatte, und auch nach 3 Jahren waren diese Proben noch fast ganz unverändert. Wenn dagegen die Farbenproben in mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser gelegt wurden, so wurden folgende Resultate schon nach Verlauf einiger Tage erhalten: Mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Wolle war vollkommen ausgebleicht, aber sie wurde in der Luft wieder blau. Auch verlor mit Orseille gefärbte Wolle ihre Farbe und bekam sie beim Zutritt der Luft wieder. — Nach einem Monat war die Farbe einer mit Brasilienholz gefärbten Wolle sehr abgeblasst. — Nach drei Jahren war eine mit Orseille gefärbte Wolle ganz ausgebleicht. Das Wasser war noch mit Schwefelwasserstoff gesättigt. In Berührung mit Luft wurde die Farbe ohne merkliche Veränderung wiederhergestellt. Mit Brasilienholz gefärbte Wolle war sehr gebleicht. Das Wasser enthielt noch Schwefelwasserstoff. Luft stellte die Farbe nicht wieder her. Mit Orlean gefärbte Wolle hatte alle Farbe verloren. Das Wasser enthielt kein Schwefelwasserstoff mehr. Die Farbe kam in der Luft nicht wieder. — Bei allen diesen Versuchen betrug das Wasser 500 Mal so viel, als das Zeug. Aber der Verfasser hält es für mög-

lich, dass andere Resultate hätten entstehen können, wenn die Wassermenge so bedeutend gewesen wäre, dass sie, im Vergleich mit dem Gewicht des Zeuges, hätte für unendlich gross betrachtet werden können; wie es z. B. stattfindet, wenn Wolle, worin Cochenillroth oder Krapproth mit Zinnsalz befestigt worden sind, einer grossen Wassermasse ausgesetzt wird. Die Wolle verliert dann Säure und gelbe Farbe, wobei sie bestimmter roth wird oder einen Stich in Carmoïsin bekommt.

Die *vierte Abtheilung* enthält die Veränderungen, welche Curcuma, Orlean, Saflor, Orseille, schwefelsaurer Indigo, Indigblau und Berlinerblau auf Baumwolle, Seide und Wolle durch Einwirkung des Lichts, der atmosphärischen Luft und des Wasserstoffgases erleiden. Eine jede Farbenprobe wurde im Vacuo über Chlorcalcium gesetzt, in trockne Luft über Chlorcalcium, in mit Wassergas gesättigte Luft, in die Atmosphäre, in reines Wassergas, in trocknes Wasserstoffgas, in mit Wassergas gesättigtes Wasserstoffgas. Die bei diesen Versuchen gemachten zahlreichen Beobachtungen sind in 7 Tabellen aufgestellt, für jeden angewandten Farbstoff eine; um aber dem Leser die Mühe zu ersparen, aus diesen Tabellen die Schlussresultate zu bekommen, so hat der Verfasser diese, als Fortsetzung dieser Abhandlung, in 7 besondere Klassen geordnet, nemlich in Rücksicht 1) auf dieselbe Art Zeug mit verschiedenen Farben; 2) auf dieselbe Farbe auf verschiedenen Zeugen; 3) auf die Wirkung des Lichts und der wägbaren Agentien auf dieselbe Art von Farbe und Zeug, aber unter den vorhin bemerkten ver-

schiedenen Umständen; 4) auf die Theorie des Bleichens; 5) auf die Versuche zur Prüfung der Dauerhaftigkeit der Farben; 6) auf die Verwahrung gefärbter Zeuge; und 7) auf die Phänomene der organischen Natur. Einer jeden von diesen Klassen ist ein besonderes Kapitel gewidmet. Ich will in der möglichsten Kürze die in diesen Kapiteln vorkommenden Versuche und Ansichten anführen.

1. Bei der Vergleichung verschiedener Farben auf einerlei Zeug haben sich folgende Phänomene gezeigt. *Indigblau* auf Baumwolle, Seide und Wolle erhält sich im Vacuo, auch wenn es dem Lichte ausgesetzt ist. *Berlinerblau* wird unter denselben Umständen weiss, aber es bekommt seine Farbe in der Luft wieder. *Curcuma* verändert sich im Vacuo unter dem Einfluss des Lichts, und bekommt seine Farbe an der Luft nicht wieder. *Orseille*, *Saflor* und *Orlean* vertragen das Licht im Vacuo unter denselben Umständen, bei denen Curcuma die Farbe verliert. *Schwefelsaurer Indigo* auf Wolle verträgt nicht das Licht im Vacuo und in feuchter Luft, während dagegen das *Indigblau* keine oder eine höchst geringe Veränderung erleidet. *Orseille* auf Wolle und Seide erhält sich in feuchter Luft besser, als *Orlean* und *Saflor*. Die Veränderlichkeit der Farbstoffe organischen Ursprungs ist jedoch zu verschieden, um für einen, allen gemeinschaftlichen Character, zum Unterschied von farblosen Stoffen desselben Ursprungs angenommen werden zu können; und es ist, auf einer anderen Seite, ein grosser Irrthum, der Unveränderlichkeit farbloser Stoffe unter solchen Umständen zu trauen,

bei denen die gefärbten sich verändern. Man glaubt zwar gefunden zu haben, dass die letzteren den Einfluss des Lichts weniger ertragen, als die ersteren, aber wenn solche Beobachtungen an einem Farbstoff gemacht werden, der im Vergleich mit dem Zeug, worauf er befestigt ist, eine geringe Menge ausmacht, so kann es leicht geschehen, dass gleichzeitig mit dem Farbstoff auch ein Theil des Zeuges sich verändert, ohne dass diese letztere Veränderung bemerkbar wird, während dagegen das Ausbleichen der Farbe ein stets stark in die Augen fallendes Phänomen ist. Um zu zeigen, wie leicht man bei der Beurtheilung der grösseren oder geringeren Dauerhaftigkeit einer Farbe irre geführt werden kann, mag der Indigo als ein Beispiel dienen. Mit Indigo dunkelblau gefärbtes Tuch wird im Allgemeinen für die dauerhafteste Farbe gehalten, die man kennt. Färbt man jedoch Wolle oder noch mehr Seide und Baumwolle mit Indigo nur hellblau, so wird diese Farbe durch Licht und durch die Atmosphäre bald zerstört. Wären also die mit Indigo gefärbten Tücher, welche man benutzt, nur hellblau, so würde man sagen, der Indigo sei eine empfindliche Farbe.

2. In Rücksicht auf dieselbe Farbenart auf verschiedenen Zeugen ist man im Allgemeinen der Meinung, dass Wolle die grösste, und Baumwolle, Leinen und Hanf die geringste Verwandtschaft zu dem Farbstoff hätten, und man hat behauptet, dass die Anwendung von Thierstoffen beim Färben des sogenannten Türkischen Roths auf Baumwolle zum Zweck habe, die Baumwolle, wie man zu sagen pflegt, zu animalisiren und dadurch ihre

Verwandtschaft zu dem Farbstoff des Krapps zu vermehren. Dies ist jedoch eine nicht hinreichend gegründete Vermuthung, und beruht auf 2 Umständen: Man hat nemlich beobachtet, theils dass Wolle die Farbe leichter als Pflanzenstoffe und auch Seide aufnimmt, theils dass Wolle dem Lichte und im Allgemeinen allen Agentien, die die Farbe wegnehmen können, besser widersteht als die letzteren. Die Erfahrung des Verfassers hat auch dargelegt, dass das, was man in der erwähnten Rücksicht vermuthet hat, im Allgemeinen nicht gültig ist, und beweist dies aus folgenden Resultaten seiner Versuche: Der Orlean ist auf Baumwolle und Seide dauerhafter als auf Wolle, die der Seide analoger ist als der Baumwolle. Saflor ist auf Pflanzenstoffen dauerhafter als auf Thierstoffen; mit Orseille findet das Umgekehrte statt. Schwefelsaurer Indigo erhält sich besser auf Seide als auf Wolle und Baumwolle; wogegen Indigblau sich umgekehrt verhält, wenn es in trockner Luft dem Lichte ausgesetzt ist. Diese Beispiele zeigen hinreichend, dass man keine absolute Affinitätsskale zwischen Wolle, Seide und Baumwolle und Farbstoffen im Allgemeinen entwerfen kann. Der Verfasser zeigt jedoch durch mehrere Thatsachen, dass das Zeug auf die Dauerhaftigkeit der Farbe Einfluss haben müsse; entweder geschieht dies durch die Verwandtschaft oder durch ein Vermögen des Lichts, in gewissen Fällen in dem Zeuge eine katalytische Kraft zu erregen. Der Gegenstand ist im Uebrigen nicht genau ausgemittelt, weshalb der Verfasser neue Untersuchungen vorgenommen hat, um zu einer genaueren Kenntniss darüber zu gelangen.

3. Die vorzüglichsten Resultate von der Wirkung des Lichts und der wägbaren Agentien auf denselben Farbstoff und dasselbe Zeug, aber unter den vorhin erwähnten ungleichen Umständen, sind folgende: *Im Vacuo* hat das Sonnenlicht fast keine Wirkung auf mit Indigo, Orseille und Saflor gefärbte Wolle, Seide und Baumwolle, auf mit Orlean gefärbte Seide und Baumwolle, und auf mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Seide gehabt, wiewohl diese Farbenproben 2 Jahre lang der Einwirkung des Lichts ausgesetzt gewesen waren, und man im Allgemeinen die meisten dieser Farben sehr veränderlich gefunden hatte. — *In trockner Luft* bewirkt das Licht viel stärkere Veränderungen als im Vacuo, aber nicht gleich auf alle Farben. *In feuchter Luft* äusserte das Licht nicht bemerkbar grössere Wirkung, als in trockner Luft, auf Berlinerblau und Indigo auf Wolle, Orseille, Curcuma und Saflor auf Wolle, Seide und Baumwolle; aber dagegen eine viel stärkere Wirkung auf Indigo, Curcuma und Orlean auf Baumwolle, und schwefelsauren Indigo auf Wolle, Seide und Baumwolle. *In der Atmosphäre* war die Wirkung des Lichts auf mit Berlinerblau, Saflor und Indigo gefärbte Wolle beinahe gleich mit der in trockner Luft. Dagegen war sie stärker auf mit Indigo gefärbte Baumwolle und Seide, auf mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Seide, auf mit Orseille, und Curcuma gefärbte Wolle und Seide, und auf mit Orlean gefärbte Wolle, Seide und Baumwolle. Sie war beinahe gleich mit der in feuchter Luft auf mit schwefelsaurem Indigo gefärbte Wolle und Baumwolle, auf mit Indigo gefärbte Baumwolle und Seide, und auf mit Orlean

gefärbte Wolle und Seide; aber dagegen grösser auf Saflor, Orlean und besonders auf Curcuma und Orseille, wenn diese Farbstoffe auf Wolle und Seide befestigt waren, und schwächer auf mit Curcuma, Orlean, Saflor und Orseille gefärbte Baumwolle. *Im Wassergas allein* bleichte Licht das Berlinerblau viel schneller, als im Vacuo, wobei sich eine braune Substanz in der Flasche, worin die Farbenprobe verwahrt wurde, absetzte. Am merkwürdigsten sind die Veränderungen, welche das Curcuma durch den Einfluss des Lichts im Wassergas erlitt. Diese Farbe wurde zuerst höher und röthlich, darauf aber blasser. Sie erhielt sich jedoch länger als in feuchter Luft und im Vacuo, was um so bemerkenswerther ist, da Curcuma auf Seide und Wolle eher im Wassergas gebleicht wurde als im Vacuo. Orlean wurde in Wassergas langsamer als in feuchter Luft verändert, und erhielt sich darin besser auf Seide, als auf Baumwolle. Saflor auf Baumwolle wurde in Wassergas sehr langsam gebleicht, und darin weniger verändert, als in feuchter Luft, aber schneller auf Seide und insbesondere auf Wolle, als auf Baumwolle. Orseille bekam eine andere Nüançe in Wassergas, schien aber auf Seide und Wolle nicht blasser zu werden, wogegen sie auf Baumwolle etwas blasser wurde. Im Allgemeinen hat das Wassergas allein weniger Einfluss auf gefärbte Zeuge als Wassergas und Luft zusammen. *In trocknem Wasserstoffgase* verhielten sich die mit Curcuma, Orlean, Saflor und Orseille gefärbten Zeuge gleichwie im Vacuo. *In Wasserstoffgas* und *Wassergas* zusammen wurden beinahe gleiche Resultate erhalten, wie in Wassergas allein.

4. In Betreff der Theorie des Bleichens des Zeuges zeigt der Verfasser die Nothwendigkeit einer vollständigeren Kentniss sowohl der Zusammensetzung des zu bleichenden Zeuges als auch der Wirkung der verschiedenen Bleichmittel. Nach der Meinung des Verfassers muss man zuerst die Wirkung des Bleichmittels auf bereits bekannte künstlich gefärbte Stoffe studiren und nicht die Bleichungstheorie auf bloss directe Untersuchungen der eigenthümlichen Farbstoffe ungebleichter Zeuge zu gründen suchen. Die Mittel, welche man in den Bleichereien anwendet, dürfen nicht bloss als auf die Stoffe, welche aus dem Zeuge weggenommen werden sollen, wirkend betrachtet werden; sie wirken auch auf das weisse Zeug, und die Bleichung beruht darauf, dass diese letztere Wirkung viel geringer ist, als die auf den Farbstoff. Der Verfasser führt die Umstände an, unter welchen verschiedene Farben durch Einwirkung von Licht, Luft und Wasser gebleicht werden können.

5. Um die relative Dauerhaftigkeit der Farben mit Bestimmtheit beurtheilen zu können, hält es der Verfasser für nothwendig, auf die vorhergehende Weise auch andere Farben, als welche von ihm bereits geprüft worden sind, zu untersuchen.

6. In Rücksicht auf die Verwahrung gefärbter Zeuge führt der Verfasser nur an, dass ein zwischen ein gefärbtes Object und das Licht gestelltes Glas die Einwirkung des Lichts bedeutend schwäche und dass die Bedeckung eines dunkel gefärbten Zeugs zum Schutz der gefärbten Gegenstände kräftig beitrage, während dagegen das blei-

chende Vermögen des Lichts von einem weissen Zeug nur unvollkommen gehindert werde.

7. In diesem letzten Kapitel dieser Abhandlung zieht der Verfasser aus seinen vorhergehenden Versuchen den Schluss, dass sich bei den lebenden organisirten Wesen mehrere Phänomene äussern, die nicht bloss auf dem Lichte beruhen, sondern auch zugleich auf den wägbaren Agentien, auf dieselbe Weise, wie es mit den Farben der Fall ist. Dadurch veranlasst macht der Verfasser einige Anmerkungen in Betreff des Anbau's der Pflanzen, die jedoch mit dem Gegenstande dieser Abhandlung, der Färbekunst, wenig Zusammenhang zu haben scheinen.

Farbe der Blumen.

Hope*) hat einige Untersuchungen über die Farbstoffe der Blumen angestellt. Der bis jetzt bekannt gemachte Theil enthält nur Reactions-Prüfungen, ein zukünftiger Theil soll die Farbstoffe selbst abhandeln. Aus den Reactions-Prüfungen hat er folgende Resultate abgeleitet. Die Blumen enthalten eine nicht gefärbte Substanz, die durch Säuren roth und durch Alkali grün oder gelb wird. Diese nennt er *Chromogèn*; aber er nimmt an, dass sie aus zwei Arten bestehe, einer die durch Säuren roth wird, dem *Erythrogèn*, und einer anderen, die durch Alkali gelb wird, dem *Xanthogèn*. Im Uebrigen findet er, dass diese rothen und gelben Farben bei verschiedenen Blumen von wesentlich verschiedenen Characteren sein können. Alle Blätter enthalten Xanthogèn.

Er hat seine Resultate in 10 Tabellen aufgestellt, das Einzelne der Resultate der Reactions-

*) Journ. für pract. Chemie, X, 269.

Prüfungen enthaltend. Ich werde es nicht versuchen, darüber Bericht zu geben. So lange die eigenthümlichen Farbstoffe der Blumen nicht abgesondert und in Betreff ihrer Eigenschaften besonders examinirt worden sind, dienen solche allgemeine Zusammenstellungen zu nichts. Erst nach einer solchen Untersuchung können Resultate aus den Reactions-Prüfungen gezogen werden. Bis dahin können sie nur als zusammengebrachte Worte betrachtet werden, die zu einer Meinung geordnet werden müssen. Wir müssen also den letzteren Theil dieser Arbeit abwarten, um darüber Bericht zu geben.

Ich habe eine Untersuchung des Blattgrüns angestellt*), zu dessen Isolirung ich mich der von Clamor-Marquart angegebenen Thatsache, dass es in concentrirter Salzsäure löslich ist, bediente. Dadurch glückte es mir, dasselbe von allen den vegetabilischen Stoffen zu isoliren, die neben dem Blattgrün durch Aether oder Alkohol aus den Blättern ausgezogen werden. Diese Versuche haben dargelegt, dass das, was verschiedene Chemiker unter dem Namen Chlorophyll beschrieben haben, nichts anderes gewesen ist, als Harz, Wachs oder ein Fett, gefärbt durch Blattgrün, und dieses hat von den Eigenschaften, die man dem Chlorophyll beigelegt hat, wenige oder keine andere als die Farbe. Man erhält es in 3 Modificationen. Blattgrün.

Wenn frische Blätter, ich wandte die Blätter des Elseheerbaums, *Pyrus Aria*, an, in einem Robiquet'schen Extractions-Apparate mit Aether ausgezogen werden und man die Aetherlösung

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1837, p. 113.

destillirt, bis nur noch ein geringerer Theil davon übrig ist, so ist ein grosser Theil der aufgelösten Stoffe ausgefällt, man hat eine schwarzgrüne Auflösung und einen Niederschlag von gleicher Farbe. Wird der Niederschlag auf ein Filtrum genommen, abtropfen gelassen, mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen, so lange er dunkelgrün durchgeht, oder bis die Lösung gelbgrün wird, so hat man hauptsächlich eine von den Modificationen in der Lösung. Wird der Alkohol im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mehrere Male nach einander mit Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht behandelt, so wird der grösste Theil davon mit schöner smaragdgrüner Farbe aufgelöst. Die filtrirte Lösung gibt beim Verdünnen mit Wasser einen hell graugrünen Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen beinahe schwarz wird und sich in Alkohol und Aether schwierig und mit einer sehr hässlichen schwarzgrünen Farbe auflöst. Diese dunkle Farbe rührt von zersetztem Blattgrün her. Wenn es aber hierauf mit einer starken Lauge von Kalihydrat bei $+60^{0}$ bis $+80^{0}$ einige Stunden lang digerirt, diese Lauge dann mit Wasser verdünnt und noch eine Weile digerirt wird, so bekommt man eine schön grasgrüne Auflösung, wobei der dunkle Stoff ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt werden kann. Essigsäure fällt, wenn man damit die Kalilösung gelinde übersättigt, das Blattgrün in durchscheinenden, schön grasgrünen Flocken aus, die ohne vorhergehendes Trocknen mit Alkohol oder Aether schön grüne Auflösungen bilden, die beim freiwilligen Verdunsten das Blattgrün mit einer schön dunkelgrünen Farbe zurücklassen. Werden

sie vor dem Auflösen getrocknet, so ist das Aufgelöste mehr blau als grün.

Es scheint nun in demselben Zustande zu sein, wie in den frischen Blättern, und es besitzt folgende Eigenschaften: Es ist in Alkohol und Aether löslich, der Alkohol löst jedoch am meisten. Von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es mit einer schön grünen Farbe aufgelöst und Wasser fällt es daraus wieder. Die Salzsäure kann davon abgedunstet werden mit Zurücklassung von Blattgrün. Von kochender Essigsäure wird es mit grüner Farbe aufgelöst, beim Erkalten fällt es grösstentheils und durch Wasser vollkommen daraus wieder nieder. Es verbindet sich mit kaustischen Alkalien, die Verbindung ist schön grün, fällt grösstentheils aus einer sehr concentrirten Lösung durch überschüssiges Hydrat nieder, und kann nach dem Abgiessen der Lauge in Wasser aufgelöst werden. Es verbindet sich mit Erden und Metalloxyden, und kann mittelst Alaun-Beitzung auf Wolle befestigt werden, die davon schön grün wird, aber die Farbe bleicht leicht aus. Durch Chlor wird es zerstört und anfänglich in ein gelbes und darauf in ein farbloses Fett verwandelt. Durch Bleichen an der Sonne wird es gelb. Gewisse Umstände lassen vermuthen, dass es in Blattgelb verwandelt werde, was aus 2 Gründen schwierig mit Sicherheit zu entscheiden ist, nemlich 1) weil Blattgelb in den frischen Blättern enthalten ist, und 2) weil auch das Blattgelb zu einem farblosen Fett ausgebleicht wird.

Die andere Modification wird erhalten, wenn man die abgegossene Aetherlösung zur Trockne

verdunstet, mit dem nach dem Auslaugen mit wasserfreiem Alkohol gebliebenen Rückstand vermischt und mit Salzsäure von 1,19 behandelt, so lange diese Säure sich damit grün färbt. Wird diese Lösung mit Wasser vermischt, so fällt ein grosser Theil nieder, aber in dem sauren Wasser bleibt viel zurück. Wird der Niederschlag mit Salzsäure von 1,14 behandelt, so färbt sich diese grün und lässt eine weiche, schwarze oder schwarzgrüne Substanz zurück, von der die Säure bei fortgesetzter Einwirkung nur gelblich wird. Diese saure Lösung wird wenig oder nicht durch Wasser gefällt, und sie behält ihre schön grüne Farbe. Aus den gesammelten verdünnten Lösungen wird es durch eingelegten Marmor gefällt. Ein Theil bleibt jedoch immer in der Flüssigkeit zurück. Das Ausgefällte besitzt eine schmutzige, aus Gelb, Braun und vielem Grün zusammengesetzte Farbe. Ich halte dieses für das Blattgrün des trocknen Laubes, und es scheint durch die Veränderung des vorhergehenden zu entstehen.

Seine Eigenschaften sind folgende: Unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol mit einer blauen in Purpur sich ziehenden Farbe, in Aether mit einer rothblauen, in concentrirter Essigsäure mit einer tief dunkelblauen, in Schwefelsäure und Salzsäure mit einer schön grünen Farbe; aus der Schwefelsäure wird es durch Wasser theilweise ausgefällt, aber nicht aus der Auflösung in Salzsäure. Mit Alkalien gibt es Lösungen mit dem Farbenton des trocknen Laubes, wiewohl es sich gegen Basen im Uebrigen wie das vorhergehende verhält. Mit Alaun gebeitzte Wolle färbt es mit der Farbe der trocknen Blätter. Zieht man alte

trockne Blätter mit Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht aus, so bekommt man eine grüne Lösung, die diese Modification von Blattgrün enthält.

Die dritte Modification ist in dem Theil des aus einer Lösung in Salzsäure von 1,19 mit Wasser entstandenen Niederschlags enthalten, welcher darauf nicht von einer Salzsäure von 1,14 aufgenommen worden ist. Er ist eine weiche, klebrige Masse, die einem Fett gleicht, er ist unlöslich in Wasser, löst sich auf in Alkohol und Aether mit einer schön dunkelgrünen Farbe und bleibt nach deren Verdunstung in der Wärme hart und dunkelgrün zurück, zieht aber Feuchtigkeit aus der Luft an, wird wieder weich und klebrig, wiewohl nicht löslich. Von Schwefelsäure wird er mit braungrüner Farbe aufgelöst und unverändert daraus gefällt, von Salzsäure in nur sehr geringer Menge und mit einer gelben Farbe, von Essigsäure beim Kochen mit ähnlicher Farbe, wie von Schwefelsäure und durch Wasser unverändert daraus gefällt. Zu Alkali verhält er sich wie das vorhergehende. Wahrscheinlich enthalten die Blätter des Elsebeerbaums ursprünglich diese Modification von Blattgrün, und sie ist wahrscheinlich die Ursache der dunkleren Farbe, welche diese Blätter vor vielen anderen grünen Blättern und Pflanzen haben.

Das Blattgrün besitzt also die Eigenschaften eines vegetabilischen Farbstoffs. Keine von den Modificationen schmilzt bei + 200°, sie ertragen diese Temperatur, aber sie fangen ein wenig darüber an, eine trockne Destillation zu erleiden. Sie verbinden sich in bestimmten Verhältnissen mit Säuren und Salzbasen, und ihre Atom-Zusammensetzung dürfte also leicht zu bestimmen sein,

woran ich durch Mangel an Material verhindert wurde, weil meine Versuche zur Winterszeit mit einer im Sommer bereiteten Aetherlösung angestellt wurden, und die Blätter nicht viel mehr Grün enthalten, als ungefähr unsere gefärbten Zeuge von darauf befestigten Farbstoffen aufgenommen haben. Das Blattgrün zeigt Spuren von Reduction mit Zink und Salzsäure, und darauf folgender Oxydation, aber es wird durch eine zu weit gegangene reducirende Einwirkung leicht zerstört.

Im Uebrigen fand ich in dem Aetherextract der Blätter Blattgelb, weisses, festes Fett, einen schön gelben, in Wasser löslichen Extractivstoff, und Caoutchouc. Das Blattgelb und das weisse feste Fett scheinen nichts anderes zu sein, als progressive Zerstörungsproducte des Blattgrüns, in welche dieses durch den Einfluss der Luft und des Lichts verwandelt wird. Das Gelbwerden im Herbst oder bei abnehmender Vegetation ist dann nichts Anderes, als aufgehörte Wiedererzeugung von Blattgrün. Die verschiedenen Nüancen von Grün der Blätter rühren offenbar von diesen Modificationen von Blattgrün und den ungleichen relativen Verhältnissen von Blattgelb her.

Krapproth. Schwartz*) hat gefunden, dass, wenn ein Stück ächt türkisch roth gefärbtes Zeug mit einem Gemisch von 10 Theilen Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure behandelt wird, indem man es in hinreichender Menge aufgiesst, so dass das Zeug durchfeuchtet ist, und erhitzt, bis es ins Kochen gekommen ist, sich die auf dem Zeuge befestigte

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 22.

Farbe darin auflöst und gelb wird. Eine einzige Wiederholung mit einer neuen Quantität des sauren Alkohols lässt das Zeug farblos zurück. Die Säure verbindet sich mit dem basischen Beitzungsmittel und der Farbstoff löst sich in dem Alkohol auf. Wird dann die Flüssigkeit so genau wie möglich mit Ammoniak neutralisirt, was man leicht erkennt, da der geringste Ueberschuss von Ammoniak die Farbe in Violett umändert, so setzt sich schwefelsaures Ammoniak ab, und, wenn man dann die Flüssigkeit abdestillirt, bis nur noch eine geringere Menge davon übrig ist, und diese mit Wasser vermischt, so erhält man einen Niederschlag, der, vollkommen ausgewaschen, reines Krapproth ist, welches nach starkem Trocknen krystallinisch wird. Hat man die Farbe aus einem Zeug gezogen, welches den Spülungsprocess durchgegangen ist, mittelst Behandlung mit Seifenlösung, so enthält der gefällte Farbstoff eine Einmischung von fetten Säuren, die sich also bei diesem Process mit dem Farbstoff verbunden und damit auf dem Zeug befestigt haben. Schwartz fand dabei nur eine einzige Art von Krapproth, welche Nüançe von Roth das Zeug auch hatte. Wenn er aber seinen Schluss dahin ausdehnt, dass der rothe Farbstoff des Krapps nichts mehr als eine einzige unvermischte Pflanzensubstanz sei, so hat er eigentlich aus den Versuchen mehr geschlossen, als sie beweisen können, weil die Färbungsmethode darauf ausgeht, vorzugsweise einen der Farbstoffe mit Ausschluss der anderen zu befestigen.

Schwartzenberg*) hat durch ausführliche Indigo.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 32.

Versuche mit dem Indigo, als technischem Farbstoff, dargelegt, dass die im gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Indigo enthaltenen Stoffe auf die Güte der Farbe keinen Einfluss haben. Das Indigbraun wird von der Farbenküpe nicht aufgelöst, sondern von der Kalkerde zurückgehalten; der Indigleim wird zwar von der Küpe aufgelöst, aber er bleibt bei der Befestigung des Farbstoffs auf das Zeug in der Auflösung zurück. Das Indigroth für sich selbst in der Küpe unlöslich, wird jedoch durch die Gegenwart von Indigblau theilweise aufgelöst und fällt mit diesem beim Färben nieder, aber es schadet dem Farbenton nicht, und gereinigter oder sublimirter Indigo liefert beim Färben dieselben Farbennüançen, wie die gewöhnliche Handelswaare.

Theïn und Caffeïn.

Die Vermuthung, welche ich im letzten Jahresberichte, S. 303 anführte, dass nemlich Theïn und Caffeïn ein und dieselbe Substanz sein möchten, hat Mulder*) veranlasst, die Untersuchung über die Zusammensetzung des Theïns wieder aufzunehmen und dasselbe mit dem Caffeïn zu vergleichen, woraus sich das Resultat herausgestellt hat, dass sie wirklich nicht allein isomerisch, sondern auch identisch sind. Die Zusammensetzung lässt sich am einfachsten mit der Formel $C^4H^5N^2 + O$ ausdrücken, nach welcher es das Oxyd des Radicals $C^4H^5N^2$ sein würde, und das Atomgewicht 613,983 wäre. Will man aber das doppelte Atomgewicht annehmen, so könnte man sich die Vorstellung machen, dass es eine Verbindung sei von Aethyloxyd mit einer allerdings noch nicht

*) Privatim mitgetheilt.

bekannten Säure, zusammengesetzt aus 2 Doppelatomen Cyan und 1 Atom Sauerstoff, also ein cyanigsaures Aethyloxyd.

1 Atom cyanige Säure	$=4C$		$+4N$	$+O$
1 Atom Aethyloxyd	$=4C$	$+10H$		$+O$
1 Atom cyanigsaures Aethyloxyd	$=8C$	$+10H$	$+4N$	$+2O.$

Um aber eine solche Zusammensetzungsansicht zu bestätigen, wäre es nöthig, dass eine so zusammengesetzte Säure bekannt sei, oder vor Allem, dass durch Behandlung mit Alkali daraus Alkohol erhalten werden könnte, was jedoch noch nicht bekannt ist.

Wird Theïn und Caffeïn mit Wasser und Barythydrat gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während sich kohlensaure Baryterde bildet. Untersucht man die Lösung bevor noch die Ammoniak-Entwickelung beendigt ist, so findet man nach der Ausfällung der Baryterde durch Kohlensäure, dass in der Lösung neben unverändertem Theïn zwei Barytsalze enthalten sind, wovon die Säure des einen Cyansäure zu sein, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd zu geben scheint, und die des anderen Ameisensäure, von der das Silber in kurzer Zeit reducirt wird. Wird das Kochen mit Barythydrat fortgesetzt, so bleibt am Ende nur ameisensaure Baryterde übrig, während die Cyansäure gänzlich in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt wird. Es bleibt noch übrig, die Quantitäten zu bestimmen und den Verlauf der Umsetzung dieser Bestandtheile zu erforschen. Immer bleibt es bemerkenswerth, dass diese, verschiedenen Familien angehörenden Pflanzen den-

selben, im Pflanzenreich selten vorkommenden stickstoffhaltigen Körper enthalten, und dass der Mensch gerade diese zwei zum täglichen Genuss gewählt hat. Es ist wahrscheinlich, dass die stickstoffhaltige Substanz eine wichtige Rolle in der thierischen Oeconomie spielt, und dass ein gewisses instinctartiges Gefühl den Menschen bestimmt hat, sie vor allen auszuwählen, zumal es durchaus nicht geglückt ist, sie solidarisch durch etwas Anderes zu ersetzen.

Robiquet und Boutron*) empfehlen folgende Methode, diesen Körper aus Caffée auszuziehen. Man trocknet die Bohnen so hart, dass sie zu einem feinen Pulver gemahlen werden können. 500 Grammen des feinen Cafféepulvers werden mit 2 Liter (ungefähr 6 Quart) Wasser zweimal und jedes Mal 20 Minuten lang gekocht. Die Decocte werden filtrirt und die freie Säure darin mit einigen Tropfen kohlensauren Natrons neutralisirt, worauf man ein starkes Galläpfeldecoct zusetzt, so lange dadurch ein käsiger Niederschlag gebildet wird. Fällt dieser nicht nieder, sondern erhält er sich aufgeschlämmt, so verbessert man dieses entweder durch ein wenig kohlensaures Alkali, im Fall die Säure nicht richtig gesättigt worden war, oder durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure, im Fall zuviel Alkali hinzugekommen war; der Niederschlag wird gewaschen, dann mit 30 Grammen trocknen Kalkhydrats in einem Mörser vermischt, das Gemisch hierauf mit Alkohol ausgekocht, der, abdestillirt, das Caffeïn grünlich zurücklässt; durch Umkrystallisirung wird es farb-

*) Journ. de Pharm. XXIII, 108.

los erhalten. Durch Anwendung dieser Methode verglichen sie den ungleichen Caffeïngehalt in verschiedenen Caffésorten und fanden in 500 Grammen

Caffée von	Martinique	1,79 Grm.
	Alexandrien	1,26
	Java . .	1,26
	Mocka . .	1,06
	Cayenne .	1,00
	St. Domingo	0,85

Wahrscheinlich sind diese Unterschiede nicht constant, sondern beruhen auf ungleich fruchtbarem Erdreich, ungleich günstiger Witterung für die Ernte und anderen veränderlichen Umständen.

Im Jahresbericht 1823, S. 112 erwähnte ich einer krystallisirten Substanz, die von Henry und Caventou in der Wurzel von *Gentiana lutea* gefunden und von ihnen Gentianin genannt worden war. Sie hielten sie für den eigentlich wirksamen, bitteren Bestandtheil der Wurzel. Diese Substanz ist nun ausführlicher von Trommsdorff d. J. *) untersucht worden. Er hat gefunden, dass sie in reinem Zustande keine Bitterkeit besitzt und dass sie mit Alkalien und Salzbasen zu eigenthümlichen, gelben, krystallisirenden Verbindungen vereinigt werden kann, wiewohl sie nicht die Eigenschaft hat, Lackmuspapier zu röthen. Trommsdorff's Bereitungsmethode besteht darin, dass man die Wurzel mit Aether auszieht, den Aether abdestillirt, das Extract mit kochendem, 80procentigem Alkohol behandelt, welcher Fett zurücklässt, und den Alkohol wieder abdestillirt.

*) Annal. der Pharmacie, XXI, 134.

Der Rückstand ist ein Gemisch von gelben Krystallen mit einer harzartigen, bitteren Masse, in welcher sich die Gentianinkrystalle in grosser Menge befinden. Der bittere Stoff ist löslich in kaltem Alkohol, worin sich das Gentianin wenig auflöst, so dass er mit Alkohol von den Krystallen weggenommen werden kann. Mit diesen bleibt dann ein wenig Fett zurück, welches durch Waschen mit Aether ausgezogen wird. Die Krystalle bleiben nun gelb, seideglänzend und geschmacklos zurück. 20 Pfund Wurzeln geben auf diese Weise kaum 2 Drachmen.

Dieser Gegenstand ist hierauf ausführlicher von Leconte[1]) behandelt worden. Er zieht es aus dem wohlgetrockneten Pulver der Wurzel mit wasserfreiem Alkohol aus, indem er damit das Pulver so lange wiederholt macerirt, als sich neuer Alkohol damit färbt. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches die bittere Substanz, Zucker, freie Säure, u. s. w. auszieht. Das Ungelöste wird mit kochendem Alkohol von 0,87 behandelt, worin sich das Gentianin auflöst und Fett zurückbleibt. Das Gentianin schiesst daraus theils während dem Erkalten, theils nach weiterer Concentrirung an; zurückgehaltenes Fett wird davon durch Waschen mit Aether entfernt. Er hat aus der Gentianswurzel nicht mehr als $1/1000$ Gentianin erhalten, was nahe mit Trommsdorff's Resultat übereinstimmt.

Leconte gibt an, dass das Gentianin erst bei + 300° schmelze und beim Erkalten in Nadeln

---

[1]) Ann. der Pharmac. XXIII, 470.

anschiesse. Aber es ist dann bräunlich von angefangener Zersetzung. Bei einer etwas höheren Temperatur wird ein Theil davon unverändert sublimirt, ein anderer Theil zerstört. Wasser löst davon 2 Tausendtheile seines Gewichts auf bei gewöhnlicher Lufttemperatur, und nicht völlig 3 Tausendtheile beim Kochen. Wasserfreier Alkohol löst 0,22 von einem Procent seines Gewichts auf bei gewöhnlicher Lufttemperatur, und 1,6 Procent beim Kochen; das Aufgelöste setzt sich beim Erkalten in schönen Krystallen ab. Alkohol von 0,87 löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,18 von einem Procent und beim Kochen 1,12 Procent. Reiner Aether löst bei der Temperatur der Luft nur 0,05 von einem Procent auf.

Es verwandelt die Bicarbonate der Alkalien schwierig in Carbonate, aber es wird von ihren Hydraten leicht aufgelöst; vermischt man einige Tropfen Natronhydrat mit Wasser und löst darin Gentianin bis zur völligen Sättigung bei gelinder Erhitzung, so bekommt man eine schön gelbe Auflösung, die nach Verdunstung im Wasserbade eine krystallisirte Masse zurücklässt. Löst man dann diese bis zur Sättigung in kochendem Alkohol von 0,87, so schiesst sie daraus in langen, gelben Nadeln beim Erkalten an. Diese Krystalle enthalten 23 Procent Krystallwasser, welches bei $+100^{0}$ weggeht. Das zurückbleibende Salz ist rothgelb und enthält 6,81 Procent Natron. Durch Wasser wird es theilweise zersetzt, welches einen Theil Gentianin abscheidet und deswegen stets alkalisch reagirt. Es hätte untersucht zu werden verdient, ob nicht das Abgeschiedene nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ des Natrons enthalte. Kochender Al-

kohol von 0,87 löst $9^1/_3$ Procent davon auf und kalter Alkohol nur $6^1/_3$ Procent; Kohlensäuregas fällt daraus einen weissen Körper, der beim Trocknen gelb wird. Lecont'e hält dies für reines Gentianin, aber es ist wahrscheinlich Gentianin-Natron mit der doppelten Menge Gentianin. Leconte will das Gentianin *Gentisin* oder selbst *Acide gentisique* nennen, nach dem illyrischen König Gentis, welcher den Namen der Gentianwurzel veranlasst hat, wobei der Name Gentianin dem bitteren Stoff zukommen soll. Es wäre dann besser, den letzteren Gentisin zu nennen und den gelben Krystallen ihren alten Namen zu lassen.

Senegin. Quevenne*) hat eine Fortsetzung der Untersuchungen mit dem Senegin mitgetheilt, über welche ich im vorigen Jahresberichte S. 309. berichtete. Das Seneginalkali fällt, wenn es völlig gesättigt ist, nicht Metallsalze, dazu muss ein Ueberschuss von Alkali zugesetzt werden, aber dann ist der Niederschlag eine Verbindung von Metalloxyd mit Senegin. In seinen Eigenschaften hat er einige Aehnlichkeit mit dem Saponin gefunden; aber ungeachtet sie in vielen Verhältnissen grosse Uebereinstimmungen zeigen, so zeigen ihre Analysen und ihr Verhalten zur Salzsäure doch so characteristische Unterschiede, dass sie nicht verwechselt werden können. Folgendes zeigt die Verschiedenheit in der Zusammensetzung:

	Senegin Qv.	Saponin Bussy.
Kohlenstoff	55,704	51,0
Wasserstoff	7,529	7,4
Sauerstoff	36,767.	41,6

*) Journ. de Pharmacie, XXIII, 270.

Quevenne's Berechnung der Formel $C^{22}H^{36}O^{11}$ für das Senegin scheint nicht besonders Aufmerksamkeit zu verdienen. Sie könnte $C^{22}H^{34}O^{10}+\dot{H}$ sein und 2 Atome Senegin auf 1 Atom Wasser enthalten.

Wird 1 Theil Senegin mit 30 Theilen concentrirter Salzsäure angerührt und damit 24 Stunden stehen gelassen, so schwillt es zu einer gelatinösen Masse an, die mit Wasser ausgewaschen werden kann und nach dem Trocknen in Gestalt einer grauen spröden Masse erhalten wird. Kochender wasserfreier Alkohol löst sie allmälig mit Zurücklassung eines grauen Pulvers auf und der Alkohol setzt sowohl durch Abkühlung als bei der Verdünnung mit Wasser die aufgelöste Substanz gelatinös ab. Quevenne nennt es nun *Acide polygalique modifié*. Nach dem Trocknen bildet sie unregelmässige, spröde Stücke von weisser, ins Gelbe ziehende Farbe. Anfänglich ist sie geschmacklos aber sie entwickelt hintennach einen scharfen, bitteren Geschmack auf der Zunge. Sie schwillt nicht in Wasser auf. In einer gesättigten Auflösung in schwachem Spiritus röthet sie Lackmus, fällt die Salze der beiden Oxyde von Eisen, salpetersaures Silberoxyd, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd, so wie auch die Salze von Kupferoxyd, Platin, Kalkerde und Baryterde. Mit Kali verbunden bildet sie eine Salzmasse von äusserst bitterem Geschmack, in welcher sich aber kein Zeichen von Krystallisation zeigt.

Das Saponin zeigt mit Salzsäure dieses Verhalten nicht.

Die im Jahresberichte 1837 S. 279 angeführte neue Substanz aus der Wurzelrinde des Genus Phloridzin.

Pyrus, Phloridzin genannt, kann nach Boullier*) ohne Extraction der Wurzel mit Spiritus erhalten werden durch Auskochen mit Wasser, was man zwei Mal wiederholt und jedes Mal 30 Minuten lang fortsetzt. Das Phloridzin schiesst ungefähr nach 24 Stunden aus dem erkalteten Decoct an, und die davon abgegossene Flüssigkeit liefert, auf's Neue bis auf $\frac{1}{3}$ verdunstet, noch mehr davon. Durch Umkrystallisirung wird es gereinigt.

Cetrarin. Die im Jahresberichte 1837 S. 287 angeführte Methode Rigatelli's, beim Ausziehen des Cetrarins Schwefelsäure anzuwenden, ist von Herberger**) auf folgende Weise verbessert worden: Man zerstösst das isländische Moos zu einem groben Pulver, übergiesst es mit der 4fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,88, lässt es darin wohl erweichen und kocht es darauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang damit. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird sie filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Dann mischt man zu der klaren Flüssigkeit auf jedes Pfund Moos 3 Drachmen Schwefelsäure, die mit Wasser vorher verdünnt worden ist, verdünnt sie mit der $4\frac{1}{4}$ bis $4\frac{1}{2}$fachen Volummenge Wasser und lässt sie 24 Stunden lang stehen. Das Cetrarin fällt dann in Gestalt einer grünlichen Masse nieder, man nimmt es auf ein Filtrum und wäscht es darauf aus. Dann wird es ausgepresst und noch ungetrocknet mit Alkohol oder Aether in kleinen Portionen nach einander behandelt, um Blattgrün daraus zu entfernen. So bald es farb-

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 336.

**) Buchn. Repert. Z, R. VIII, 271, so wie vollständiger in Ann. der Pharmac. XXI, 137.

los geworden ist, wird es mit der 200fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,83 gekocht, der es mit Zurücklassung einiger fremden Stoffe auflöst. Aus der siedend filtrirten Alkohollösung fällt es pulverförmig nieder. Wenn die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird sie abgegossen und der Alkohol bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, worauf sich der Rest daraus absetzt. In diesem Zustande gleicht es der Magnesia alba; unter dem Microscop zeigt es sich als eine Zusammenhäufung von Kügelchen, ohne Zeichen von Krystallisation. Durch Druck bekommt es Seidenglanz; es färbt stark ab, hat keinen Geruch und einen unerträglich bitteren Geschmack, es sinkt in Wasser unter, wird leicht durch Hitze zerstört, schon bei $+125^0$ bräunlich und bei $+160^0$ ohne Zeichen von Schmelzung verkohlt. Es gibt bei der trocknen Destillation ein rothgelbes Oel, welches in der Kälte erstarrt und Lackmus röthet. In Wasser und Schwefelkohlenstoff ist es beinahe ganz unlöslich. Wasserfreier Alkohol löst bei $+14^0$ 0,28 von 1 Procent und beim Kochen 1,70 Procent auf. Alkohol von 0,83 löst bei $+14^0$ nur 0,04 von 1 Procent, bei $+25^0$ nicht mehr als 0,28 und beim Kochen nur 0,44 von 1 Procent auf. Von fetten und flüchtigen Oelen, Kreosot, u.s.w. wird es nicht aufgelöst.

Von Schwefelsäure wird es zuerst gelb, und durchläuft dann alle Grade von Dunkelroth bis zum Braunen, worauf Wasser einen braunen Körper ausfällt, der dem Humin gleicht. Phosphorsäure bewirkt dieselbe Veränderung, aber schwieriger. Salpetersäure bringt Oxalsäure und ein gelbes Harz hervor. Von Salzsäure wird es blau, besonders

verändertem Zustande durchs Kochen mit dieser Säure nicht gefärbt wird. Der Name ist von der Eigenschaft, durch Behandlung mit Säuren roth zu werden, abgeleitet.

Weingährung. Ueber die Natur der Weingährung hat Schwann*) einige Untersuchungen mitgetheilt. Er geht von der Ansicht aus, dass die Luft unsichtbare Massen von organisirtem Staub umherführe, der aus Samen von Schimmel und Pflanzen der niedrigsten Klassen und aus Eiern von Infusionsthierchen bestehe. Wenn eine organische Substanz, die in Wasser Infusionsthierchen entwickelt oder die Erscheinungen von Zerstörung hervorbringt, welche wir Weingährung und Fäulniss nennen, mit luftfreiem Wasser übergossen oder mit Wasser gekocht wird, bis aller Luftgehalt ausgetrieben worden ist, und man die Luft, welche darauf beim Erkalten zugelassen wird, durch ein enges glühendes Rohr streichen lässt, so werden diese Samen und Eier zerstört und es entsteht keine von den gewöhnlichen Erscheinungen der Bildung von Infusionsthierchen, der Weingährung und der Fäulniss. Um diesen Satz zu beweisen, suchte er zuerst durch microscopische Beobachtungen zu bestimmen, was die Hefe sei. Er fand, dass sie aus zu Fäden vereinigten Kügelchen ausgemacht werde, die sich wiederum seitwärts mit einander befestigen, und er schliesst daraus, dass sie Fadenpilze (fadenförmige Schwämme) seien. Aus demselben Grunde sollte man auch schliessen können, dass alle nicht krystallinischen Niederschläge von Thonerde, Knochenerde, kohlensaurer Kalk-

*) Poggend. Ann. XLI, 184.

erde, und die unendliche Menge von unorganischen Stoffen; die aus Kügelchen zusammengruppirte Fäden bilden, die theils gerade, theils in einem Ring gebogen, theils auf verschiedene Weise zusammengelegte Streifen sind, Fadenpilze wären. Eine solche Leichtfertigkeit in den Schlüssen ist schon seit lange aus den Naturwissenschaften verbannt worden. Dann fand er, dass, wenn in Wasser aufgelöster Rohrzucker mit Bierhefe vermischt und diese Flüssigkeit in 4 gefüllte Flaschen vertheilt wurde, und man diese in dasselbe Wasserbad stellte, bis sie auf + 100° erhitzt waren, über Quecksilber umkehrte, dann aus 2 derselben einen Theil der Masse durch gewöhnliche Luft austrieb, in den beiden anderen aber durch Luft, die durch ein glühendes Rohr zuströmte, die Flaschen hierauf luftdicht verkorkte und sich selbst überliess, die Weingährung in den 2 ersteren Flaschen entstand, so dass sie zersprangen, aber nicht in den beiden anderen, die nach 6 Wochen ganz waren.

Diese Untersuchung hat keinen Werth für die Hypothese, zu deren Beweis sie angestellt worden ist; 1) weil die Wirkung der Hefe bei + 100° zerstört wird, aber ungleich schnell, unter noch nicht ausgemittelten Umständen, und 2), vorausgesetzt, dass + 100° sie nicht zerstört, so ist nach der Theorie, die bewiesen werden soll, die Pflanze übrig mit Samen und Allem, und es ist kein Grund vorhanden, weshalb eine unbemerkbare Zugabe von den letzteren aus der Luft die Weingährung in dem einen Flaschenpaare bewirken sollte, während sie in dem anderen nicht erfolgt. Die richtige Erklärung scheint mir die zu

sein, dass, wenn die katalytische Kraft der Hefe durch die Hitze des Wasserbades zerstört worden ist, die Gährung ausbleibt, welche Art von Luft auch zugelassen wird. Auch erkennt Schwann an, dass er bei einem anderen Versuch ein damit übereinstimmendes Resultat erhalten habe; aber er sah als Hauptversuch den an, welcher die vorgefasste Theorie bewies.

Aehnliche Versuche, mit ganz gleichen Schlussfolgerungen in Rücksicht auf die Natur der Hefe, sind von Cagniard de la Tour*) angestellt worden. Dieser hat sich ferner überzeugt, dass die Kraft der Hefe nicht durch Kälte zerstört wird, selbst nicht durch die, welche bei der Verdunstung der festen Kohlensäure entsteht.**)

Kützing***) hat mit der Hefe, der Essigmutter und den Schimmelbildungen in einer Menge von Flüssigkeiten, die sowohl unorganische als auch organische Stoffe enthalten, einerlei Untersuchung angestellt. Er hat abgezeichnet, was er gesehen hat, die Veränderungen der Hefe von Anfang an bis zum anfangenden Schimmeln verfolgt, und diese Veränderungen als einen fortgehenden Vegetationsprocess betrachtet. „Es versteht sich von selbst, sagt er, dass die Chemie nun die Hefe aus ihren chemischen Verbindungen ausstreichen muss, weil es keine chemische Verbindung ist, sondern ein organischer Körper, ein Organismus."

Ich halte die blosse Hinweisung auf Kützing's Arbeit für hinreichend, sie mag als microscopische

*) L'Institut, № 185, p. 389.

**) L'Institut, № 199, p. 73.

***) Journ. für pract. Chemie, XI, 385.

Forschung über verschiedene niedere vegetabilische Bildungen ihre Verdienste haben, und ich übergehe seine Philosophie über Organisches und Unorganisches, die philosophischen Ansichten angehört, welche schon längst aufgehört haben, auf die gründlichere Bearbeitung der Naturwissenschaften einen schädlichen Einfluss auszuüben.

Branntwein. Sein Gehalt an Fuselöl.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 338, Mulder's wichtige Untersuchung über die Zusammensetzung des Fuselöls aus einem eigenthümlichen Oel und oenanthsaurem Aethyloxyd angeführt. Mulder*) hat auch den Gehalt an Fuselöl des Kornbranntweins und des Branntweins aus Wein untersucht. Der erste enthält nach seinen Versuchen auf 1000 Theile 0,042 Th. Fuselöl, die von 0,028 freier Oenanthsäure, 0,009 oenanthsaurem Aethyloxyd und 0,005 Kornöl ausgemacht werden. Der letztere enthält 0,018 Fuselöl, bestehend aus 0,011 Oenanthsäure und 0,007 ihrer Verbindung mit Aethyloxyd.

Meurer**) hat eine Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 9 Th. Wasser als ein empfindliches Reagens für Fuselöl in Alkohol und Spiritus angegeben. Es werden davon einige Tropfen in eine abgenommene Probe des Spiritus getropft. Nach einer Weile wird dieser entweder nur rothbraun gefärbt, oder er gibt damit einen rothbraunen Niederschlag, je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Fuselöl. Es versteht sich, dass in dem Spiritus nach der Destillation nichts aufgelöst worden sein darf. Selten findet

*) Poggend. Ann. XLI, 359.
**) Pharmac. Centralblatt, 1837, S. 92.

man einen Alkohol, der davon so frei ist, dass er nicht von diesem Reagens afficirt würde. Es ist nicht angegeben worden, ob er vor Licht geschützt werden soll, oder nicht. — Bei Versuchen, die ich hiermit angestellt habe, hat es sich gezeigt, dass es ein weniger empfindliches Reagens ist, als der Geruch. Ein Tropfen Fuselöl in $1\frac{1}{2}$ Unzen Alkohol aufgelöst, gab erst nach mehreren Stunden einen sichtbaren Niederschlag.

Wasserfreier Alkohol mit Kalium und Natrium.

Liebig*) hat das Verhalten des wasserfreien Alkohols zu Kalium und Natrium untersucht. Sie entwickeln darin mit Heftigkeit Wasserstoffgas, weshalb das Gemisch abgekühlt werden muss, und am Ende krystallisirt daraus eine Verbindung von Aethyloxyd mit wasserfreiem Kali oder Natron in blättrigen Krystallen, die insbesondere von Natron grossblättrig erhalten werden. Diese Krystalle können im luftleeren Raume getrocknet werden und sie vertragen dann eine Temperatur von $+80^0$, ohne etwas Flüchtiges abzugeben. Werden sie in wenig Wasser aufgelöst, so bekommt man bei der Destillation Alkohol und das Hydrat des Alkali's bleibt zurück.

Löwig**) welcher ebenfalls dieselben Krystalle untersuchte, fand, dass sie in der Luft gelb werden und dann auf Kosten der Luft gebildetes essigsaures Kali enthalten***).

Diese Reaction zwischen Kalium und Alkohol

*) Ann. der Pharmac. XXIII, 32.

**) Poggend. Ann. XLII, 399.

***) Im Jahresberichte 1837, S. 296, erwähnte ich einer analogen Untersuchung von Guerin-Vary, welcher das Aethyloxydkali für Kalihydrat hielt, aber die Einwirkung des Metalls fortsetzte, bis es aufhörte, Wasserstoffgas zu

gibt vollkommen das Resultat, welches von der Ansicht, dass der Alkohol das Hydrat vom Aethyloxyd sei, vorausgesetzt wird, und würde ganz entscheidend sein, wenn nicht die chemischen Eigenschaften dagegen sprächen. Es ist jedoch klar, dass, wenn kein Oxyd aus $C^4H^{12}+O$ existirt oder sich mit Kali verbinden lässt, 2 Atome Wasserstoff weggehen und $C^4H^{10}O$ sich mit dem Alkali verbindet, und die eine Ansicht von der Zusammensetzung des Alkohols erklärt also das Factische, wenn nicht gleich einfach, doch wenigstens eben so annehmbar, wie die andere. — Es gibt eine Ansicht, nach welcher die Eigenschaften des Alkohols nicht als ein Hinderniss für die Annahme seiner Hydrat-Natur betrachtet werden könnten, sie ist von Couërbe aufgestellt worden, dass nämlich der Aether, so wie wir ihn in isolirtem Zustande kennen, und das Aethyloxyd, so wie es in Verbindungen enthalten ist, zwei isomerische, den Eigenschaften nach verschiedene Körper seien, so dass also von den Eigenschaften des letzteren die des Alkohols abhängig wären. Aber diese Vermuthung hält keine eigentlich strengere Prüfung aus. Die Verbindungen der Säuren mit Aethyloxyd haben ganz deutlich den Character von Aether, und nicht von Alkohol, und der Al-

---

entwickeln. Von der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit erhielt er durch Destillation eine flüchtigere und eine weniger flüchtige Flüssigkeit. Aus seinen Versuchen mit der ersteren ist es ganz deutlich, dass sie nichts anderes als Alkohol gewesen ist, verunreinigt mit der letzteren, die er nicht untersuchte. Es ist jedoch diese, welche vorzugsweise untersucht zu werden verdient, und auf welche ich hiermit aufmerksam machen will.

kohol verbindet sich mit wasserfreien Salzen und bisweilen mit wasserfreien Basen, wovon sogleich ein Beispiel angeführt werden soll, bei welchem es weniger wahrscheinlich wäre anzunehmen, dass z. B. Chlorcalcium mit einer gewissen Anzahl von Atomen von Aethyloxydhydrat Krystalle gebe, oder auszudrücken, dass Baryterde und Kalkerde sich mit Aethyloxydhydrat und Methyloxydhydrat verbinden, während es viel wahrscheinlicher ist, den Weinalkohol und Holzalkohol als eigenthümliche organische Oxyde zu betrachten, die in diesen Verbindungen ganz in derselben Rolle auftreten, wie das Oxyd von dem einfachen Radical Wasserstoff. Wenn man bei der Beurtheilung solcher Verhältnisse von einem zu nahe liegenden Gesichtspunkte ausgeht, so kann man leicht irre geführt werden durch gewisse einzelne Umstände, die sehr wohl mit dem Urtheil, zu welchem man geführt zu sein glaubt, übereinstimmen, welches aber durch eine umfassendere Ansicht bestritten werden kann. Mir scheint es immer am wahrscheinlichsten zu sein, dass die Umsetzungen des Alkohols zu Aethyloxyd und zurück zu Alkohol, die des Aldehyds zu unteracetyliger Säure und zurück zu Aldehyd, u. s. w. vollkommen zu derselben Klasse von Erscheinungen gehören, wie die Umsetzung der wasserhaltigen Cyansäure in Cyanursäure und wiederum zurück, die des Rohrzuckers in Traubenzucker, ein Verhältniss, welches in der organischen Chemie gewiss viel allgemeiner ist, als man bis jetzt zu vermuthen Grund hatte.

Liebig*) hat die interessante Thatsache be-

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 34.

merkt, dass, wenn man zur Bereitung von wasserfreiem Alkohol wasserfreie Kalkerde anwendet, eine von der angewandten Quantität der letzteren abhängige Menge von Alkohol mit Kalkerde verbunden zurückbleibt, die selbst nicht bei $+130^0$ ausgetrieben werden kann, aber sogleich erhalten wird, wenn man die Kalkerde mit Wasser in Hydrat verwandelt, worauf dann Alkohol bei der Destillation übergeht. Dieser Umstand zeigt, dass die Kalkerde zur Bereitung von wasserfreiem Alkohol nicht mit demselben Vortheil anwendbar ist, wie Chlorcalcium.

Aether.

Im Zusammenhang hiermit ist zu erwähnen, dass nach Löwig's *) Beobachtung das Aethylchlorür durch Kalium ohne Entwickelung von Wasserstoffgas und unter Bildung von Chlorkalium zersetzt wird. Dieses interessante Factum scheint er nicht weiter verfolgt zu haben, ungeachtet dabei die Hervorbringung von Aethyl in isolirtem Zustande so nahe liegt.

Schwefelsaures Aethyloxyd und seine Doppelsalze.

Eine vortreffliche Untersuchung über das zweifach schwefelsaure Aethyloxyd und seine Verbindungen mit Salzbasen ist von Marchand **) ausgeführt worden.

Wenn schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, in Wasser aufgelöst, so genau wie möglich mit Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und im luftleeren Raum über Chlorcalcium, welches nicht absolut wasserfrei ist, verdunstet wird, so kann man die Flüssigkeit leicht bis zu einem specif. Gewicht

---

*) Poggend. Ann. XLII, 404.

**) Poggend. Ann. XLI, 595.

von 1,317 bei + 17° concentriren. Sie besteht dann nach **Marchand's** Analyse aus $\frac{4}{10}\dot{A}e\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}}$.

Ihre Doppelsalze erhält man, entweder durch Sättigung mit Metallen, wofern diese das Wasser zersetzen, oder mit reinen Basen, oder deren Carbonaten, oder deren Hydraten, oder auf die gewöhnliche Weise durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen. Diese Salze enthalten mehrentheils Krystallwasser; gewisse verlieren es leicht in gelinder Wärme, andere halten es hartnäckig zurück, und noch andere verlieren es portionenweise, theils durch Wärme, theils durch Fatiscirung in luftleerem Raume, theils durch Behandlung mit Alkohol. Alle haben die bereits bekannte Zusammensetzung.

Das *Kalisalz* ist wasserfrei, wird bei + 17° in 0,8 seines Gewichts Wasser aufgelöst. Wenig über + 100° wird es zersetzt, ohne vorher zu schmelzen, und gibt Weinöl, schweflige Säure, und brennbare Gase.

Das *Natronsalz* schiesst schwierig an, weil es so leicht löslich ist und in feuchter Luft zerfliesst. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei + 17° eine Menge auf, die 165 Theilen wasserfreien Salzes entspricht. Es schmilzt bei + 80° und verliert allmälig sein Wasser, worauf es fest wird. Bei + 108° zersetzt es sich ohne wieder zu schmelzen. Wird das wasserfreie Salz bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, so schiesst beim Erkalten eine Verbindung des Salzes mit Alkohol an, anstatt mit Krystallwasser. Aus der Mutterlauge wird durch Zumischung von Aether dieselbe Ver-

bindung in Gestalt eines krystallinischen Pulvers gefällt. Behandelt man darauf dieses Pulver mit Aether, so zieht dieser Alkohol aus und lässt wasserfreies Salz zurück.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt ohne Wasser in klaren Krystallen, aber es zerfliesst an der Luft. Die Krystalle sind wasserfrei und bestehen aus 1 Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 1 Atom schwefelsaurem Aethyloxyd. Sie schmelzen bei + 60° und verlieren bis zu + 108° nichts an Gewicht, dann beginnt die Zersetzung; unter den Zersetzungsproducten befindet sich auch Blausäure. Das Salz ist in Alkohol, Aether und Wasser leichtlöslich und schiesst daraus unverändert an.

Mit dem Kalisalz bildet es ein Doppelsalz, welches durch Vermischung der Salze und freiwillige Verdunstung krystallisirt erhalten wird; es besteht aus 1 Atom Ammoniumoxydsalz und 2 Atomen Kalisalz ohne Wasser.

Das *Lithionsalz* kann nicht in der Wärme zur Krystallisirung concentrirt werden, sondern wird dabei zersetzt. Im luftleeren Raum schiesst es in grossen, wasserklaren Krystallen an, die 2 Atome Wasser enthalten und in der Luft sehr schnell zerfliessen. Es ist leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Im luftleeren Raum verliert es sein Krystallwasser ganz.

Das *Barytsalz* enthält, wie bekannt, 2 Atome Wasser. Bei + 17° lösen 100 Theile Wasser 108,5 Theile wasserfreies Salz auf. Kalter wasserfreier Alkohol löst nichts davon auf. Kochender zieht das eine Wasseratom aus. Im luftleeren Raum wird es wasserfrei, so wie auch in

wasserfreier Luft bei + 50° bis + 55°. Bei + 110° wird es zersetzt.

Das *Strontiansalz* schiesst in grossen, klaren Krystallen wasserfrei an. Es verträgt nicht ohne Zersetzung die Verdunstung in der Wärme. In Wasser ist es sehr leichtlöslich, in Alkohol unlöslich.

Das *Kalksalz* schiesst in Schuppen an, die dem chlorsauren Kali gleichen und aus langen 4 und 6seitigen Blättern bestehen. Sie sind durchscheinend, farblos, von der Härte des Gypses, und lassen sich leicht in dünnere Blätter spalten, die Durchgangsfläche hat Perlmutterglanz. Sie enthalten 2 Atome Wasser, welche sie im luftleeren Raum über Schwefelsäure verlieren. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, verlieren sie bei + 80° ihr Krystallwasser und erleiden darauf nicht eher eine Veränderung als bei + 110°, wo dann erst reiner Aether übergeht, darauf Weinöl und schweflige Säure und, wenn die Hitze nicht übertrieben wird, so bleibt von Kohle freie schwefelsaure Kalkerde zurück. Das Kalksalz ist so leicht löslich, dass es sich bei + 8° in gleichen Theilen Wasser auflöst. Bei + 17° lösen 100 Theile Wassers 124,7, bei + 30° bis zu 158 Theile auf, und bei + 100° wird das Salz fast nach allen Verhältnissen aufgelöst. Alkohol zieht zuerst Krystallwasser daraus aus und löst es dann auf, aber weniger leicht als Wasser. Aether fällt es aus der Alkohollösung. In der Luft verändert sich das Salz nicht. Bei der Destillation mit Essigsäure und Ameisensäure liefert es die Aethyloxydverbindungen dieser Säuren, aber nicht mit Oxalsäure oder Bernsteinsäure.

Mit dem *Natronsalz* bildet es *ein Doppelsalz*, welches in seideglänzenden Nadeln anschiesst.

Das *Talkerdesalz* schiesst in quadratischen Tafeln und 4seitigen Prismen an, die 4 Atome Wasser enthalten und in der Luft verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Alkohol zieht beim Kochen Krystallwasser aus. Das Salz behält sein Wasser bei $+60^0$ bis 70^0. Bei $+80^0$ und im luftleeren Raum verliert es 2 Atome Wasser. Bei $+90^0$ und mehrwöchiger Verweilung im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert es auch die übrigen 2 Atome.

Das *Thonerdesalz* trocknet im luftleeren Raum über Schwefelsäure zu einer gummiähnlichen Masse ein mit unbedeutenden Spuren von Krystallisation. Es zerfliesst in der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Die octaëdrischen Krystalle, worin es anschiessen soll, scheinen Kali- oder Ammoniak-Alaun gewesen zu sein.

Das *Manganoxydulsalz* schiesst in röthlichen Tafeln an, die 4 Atome Krystallwasser enthalten, die es mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether.

Das *Eisenoxydulsalz* wird am besten erhalten, wenn man Eisenspäne unter Gasentwickelung in der Säure auflöst. Aus einer concentrirten Lösung schiesst es in grünlichen, vierseitigen Prismen an, die Krystallwasser enthalten, es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. In der Luft wird es leicht oxydirt.

Das *Eisenoxydsalz* schiesst schwierig in gelben

Tafeln an, die in der Luft zerfliessen, sich leicht in Wasser lösen und in der Luft zersetzt werden.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in grossen, blauen, 8seitigen, in der Luft unveränderlichen Tafeln, die 4 Atome Krystallwasser enthalten, welche sie weder im luftleeren Raum über Schwefelsäure noch bei + 100° verlieren, sondern sie fangen damit zugleich an zersetzt zu werden. Einige Grade über + 100° geht das Wasser weg, aber nicht eher, als bis damit Weinöl und andere Zersetzungsproducte hervorgebracht werden. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem wird es durch Aether gefällt. Mit Ammoniak hat es keine krystallisirende Verbindung gegeben.

Das *Kobaltsalz* schiesst in grossen, dunkelrothen, an der Luft unveränderlichen Krystallen an, die 2 Atome Krystallwasser enthalten. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei + 94° verliert es sein Wasser. Es gibt kein Doppelsalz mit dem Kalisalze.

Das *Nickelsalz* krystallisirt in körnigen, grünen Krystallen, die 2 Atome Krystallwasser enthalten. Gegen Wärme, Wasser und Alkohol verhält es sich wie das vorhergehende.

Das *Zinksalz* schiesst in grossen, wasserklaren Tafeln an, die 2 Atome Wasser enthalten, welches sie zwischen + 50° und + 60° so wie auch im luftleeren Raume verlieren. Es ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure allmälig zerstört mit Entwickelung von Aether und Weinöl und Zurücklassung von Schwefelsäure und

schwefelsaurem Zinkoxyd. Es kann mit Basis nicht übersättigt werden.

Mit dem Ammoniaksalz bildet es ein Doppelsalz.

Das *Cadmiumsalz* schiesst in langen, wasserklaren Prismen an, die 2 Atome Wasser enthalten, welche es im luftleeren Raum verliert, ohne zersetzt zu werden. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Das *Uranoxydulsalz* schiesst im luftleeren Raume in einer grüngelben blumenkohlähnlichen Masse an, die Krystallwasser enthält. Es zerfliesst in der Luft, löst sich wenig in Alkohol, nicht in Aether. Zersetzt sich leicht durch Kochen.

Das *Uranoxydsalz* trocknet zu einer gelben Salzmasse ein, die zwischen + 60° und 70° zuerst Wasser ausgibt und dann zersetzt wird, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und sich schwierig in Alkohol, nicht in Aether auflöst.

Das *Bleioxydsalz* wird neutral erhalten, wenn man kohlensaures Bleioxyd in der Säure auflöst; es schiesst in grossen, wasserklaren Tafeln an, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche es im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert. Bei + 80° gibt es Wasser, vermischt mit Zersetzungsproducten. Bei rasch vermehrter Hitze der trocknen Destillation unterworfen, gibt es sehr viel Weinöl, wiewohl vermischt mit Alkohol. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur zersetzt es sich allmälig. Nach ½ Jahr findet sich, selbst in luftdicht verschlossenen Gefässen, kein in Wasser lösliches Salz mehr, dabei ist viel Aether frei geworden, aber wenig oder kein Weinöl gebildet. Wird die Lösung des Salzes mit frisch gefälltem

Schwefelblei behandelt, so bekommt man eine Mercaptanverbindung.

Das *basische Bleisalz* wird erhalten, wenn man die Säure oder eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit so viel Bleioxyd sättigt, als es aufzulösen vermag. Es trocknet zu einer festen, zusammenhängenden, wasserfreien Masse ein, ohne Spur von krystallinischer Textur. Bisweilen wird seine Auflösung braun, was mit Blutlaugenkohle weggenommen werden kann. Die Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Die Kohlensäure der Luft, oder ein eingeleiteter Strom von Kohlensäuregas verwandelt es, unter Bildung von kohlensaurem Bleioxyd, in neutrales Salz. Es besteht aus $\dot{P}b^{2}\dddot{S}+{}_{10}^{4}\dot{A}e\dddot{S}$, und enthält also doppelt so viel Bleioxyd, wie das neutrale. Es kann aufbewahrt werden, wie lange man will, nur muss es gegen Kohlensäure geschützt werden. Bei der trocknen Destillation liefert es mehr Weinöl als irgend ein anderes von diesen Salzen, und lässt neutrales schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Das *Quecksilberoxydsalz* bildet eine gelbliche, wasserhaltige Salzmasse, die in der Luft zerfliesst, aber unter der Evaporationsglocke krystallisirt erhalten werden kann. Es ist leichtlöslich in Alkohol und wird bei der Aufbewahrung bald zersetzt.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in kleinen, glänzenden Schuppen an, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche es im luftleeren Raume nicht verliert und in der Wärme erst bei anfangender Zersetzung. In Wasser und Alkohol ist es leichtlöslich.

In Rücksicht auf die Betrachtungsweise der Zusammensetzung dieser Salze, so zieht Marchand die ältere Ansicht vor, dass nämlich die Schwe-

felsäure und das Aethyloxyd gemeinschaftlich die Säure ausmachen, die dann in ihren neutralen Verbindungen 7 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die Base. Diese Ansicht gründet er auf das basische Bleisalz und auf die erhaltenen Doppelsalze. Inzwischen kann dagegen erinnert werden, dass solche Salze, gewöhnlich Tripelsalze oder doppelte Doppelsalze genannt, bereits von anderen Säuren bekannt sind, wo eine solche Ansicht nicht veranlasst, sie als einfache Doppelsalze anzusehen, und dass Verbindungen von einem neutralen Salz von einer Basis mit einem basischen Salz von einer anderen Basis auch nicht ungewöhnlich sind, wovon z. B. die Verbindungen der Kieselsäure so viele Beispiele darbieten.

Kohlensaures Aethyloxyd-Kali.

Dumas und Peligot*) haben kohlensaures Aethyloxyd-Kali hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man Kalihydrat, frei von allem überschüssigen Wasser, in absolut wasserfreiem Alkohol auflöst und Kohlensäuregas in die künstlich abgekühlt erhaltene Lösung leitet. Wenn das Gemisch so viel Salz abgesetzt hat, dass es anfängt sich zu verdicken, mischt man ein gleiches Volum wasserfreien Aether hinzu, wodurch viel mehr Salz ausgefällt wird. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, das Salz mit wasserfreiem Aether gewaschen, wodurch alle rückständige Alkohollösung weggenommen wird, und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, in kleinen Portionen nach einander, gewaschen, wobei sich das in Frage stehende Salz mit Zurücklassung von kohlensaurem Kali, auflöst. Durch Vermischung

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 275.

der Lösung mit Aether wird das Salz ausgefällt, das sogleich abfiltrirt, ausgepresst und im luftleeren Raum getrocknet wird. Es bildet perlmutterglänzende Schuppen, ist fettig anzufühlen, und besteht aus $\dot{K}\ddot{C} + \frac{4}{10}\dot{A}e\ddot{C}$. Wasser zersetzt es sogleich in Alkohol und zweifach kohlensaures Kali. Der geringste Tropfen Wasser, den man zu seiner Lösung in wasserfreiem Alkohol setzt, bewirkt einen Niederschlag von zweifach kohlensaurem Kali.

Aetherarten mit Brenzsäuren.

Malaguti *) hat das brenzcitronensaure, brenzweinsaure und brenzschleimsaure Aethyloxyd studirt.

Diese Aetherarten werden auf die Weise erhalten, dass man die Brenzsäuren in ihrem doppelten Gewicht concentrirten Alkohols auflöst, ihr halbes Gewicht concentrirter Salzsäure zusetzt, und das Gemisch destillirt. Das Destillat wird mehrere Male zurückgegossen und am Ende der Aether durch Wasser aus der spirituösen Flüssigkeit in der Retorte ausgefällt.

Brenzcitronensaures Aethyloxyd.

Das *brenzcitronensaure Aethyloxyd* ist flüssig, durchsichtig, farbenlos, riecht calmusähnlich, schmeckt scharf und bitter, hat bei $+18^0,5$ ein specif. Gewicht von 1,04, kocht bei $+225^0$ und destillirt über, wobei aber ein Theil zersetzt wird; das Destillat wird jedoch durch Waschen rein. Es lässt sich nur entzünden, wenn es warm ist, und ist beinahe unlöslich in Wasser, welches jedoch durch lange Einwirkung die Bestandtheile wieder scheidet in wasserhaltige Säure und Alkohol. In Alkohol und Aether löst es sich nach allen Verhältnissen. Alkalien entwickeln Alko-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 275.

hol; Ammoniak verändert es nicht, Chlorgas auch nicht. Schwefelsäure löst es in der Kälte, Wasser fällt es daraus. In der Wärme zersetzen sie sich einander. Salpetersäure zersetzt es schwierig in der Wärme, Salzsäure weder kalt noch beim Kochen. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	58,44	9	58,53
Wasserstoff	7,66	14	7,33
Sauerstoff	33,90	4	34,04.

Oder aus:

1 Atom Brenzcitronensäure $= 5C + 4H + 3O$

1 Atom Aethyloxyd . . $= 4C + 10H + O$

$= 9C + 14H + 4O$

Brenzweinsaures Aethyloxyd.

Das *brenzweinsaure Aethyloxyd* wird auf dieselbe Weise erhalten, und da es sich von dem vorhergehenden nur durch 1 Doppelatom Wasserstoff in der Säure unterscheidet, so haben sie mit einander sowohl in Betreff ihrer physikalischen als auch chemischen Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit, dass sie nur schwierig zu unterscheiden sind. Von den bei dem vorhergehenden aufgezählten Eigenschaften sind für dieses nur folgende abweichend: Das specif. Gewicht $= 1,016$ bei $+ 18^0,5$, Kochpunkt $+ 218^0$. Von concentrirter Salzsäure wird es in der Kälte aufgelöst und in der Wärme unter Absetzung von Kohle zersetzt. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es viel leichter als das vorhergehende zersetzt. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,43	9	57,91
Wasserstoff	8,67	16	8,31
Sauerstoff	33,90	4	33,78.

oder aus:

1 Atom Brenzweinsäure	$=5C+6H+3O$
1 Atom. Aethyloxyd	$=4C+10H+O$
	$=9C+16H+4O.$

Brenzschleimsaures Aethyloxyd.

Das *brenzschleimsaure Aethyloxyd* wird auf dieselbe Weise erhalten: Man destillirt 10 Th. Brenzschleimsäure, 20 Th. Alkohol von 0,814 und 5 Th. concentrirter Salzsäure, bis 15 Th. übergegangen sind, die in die Retorte wieder zurückgegossen und auf's Neue destillirt werden, was noch 4 bis 5 Mal wiederholt werden muss; das letzte Mal setzt man die Destillation fort, bis sich die Masse zu färben anfängt. Dann mischt man Wasser hinzu, wodurch ein ölartiges Liquidum niederfällt, das bald in Krystallen anschiesst, die mit Wasser wohl ausgewaschen, getrocknet und mehrere Male umdestillirt werden, bis sie in der Retorte keinen Rückstand mehr lassen. So lange der Aether noch nicht rein ist, wird immer ein wenig Wasser entwickelt, welches sich in den Retortenhals setzt, bevor der Aether ins Kochen kommt; dies muss dann entfernt werden, bevor man die Destillation beginnen lässt.

Diese Aetherart ist fest. Sie krystallisirt in 4, 6 bis 8seitigen, von einem Rhomboidalprisma abstammenden Blättern, ist farblos, durchsichtig, fettig anzufühlen, riecht dem benzoësauren Methyloxyd sehr ähnlich und etwas nach Naphtalin. Auf der Zunge erregt sie das Gefühl von Kälte, was zu einem pikanten, bitteren Geschmack übergeht, der hinten im Schlunde einige Aehnlichkeit mit Anis und Campher hat. Ihr specif. Gewicht $=1{,}297$ bei $+20^{\circ}$. Ihr Erstarrungspunct $=+34^{\circ}$. Ihr Kochpunkt zwischen $+208^{\circ}$ und $+210^{\circ}$.

In der Kälte lässt sie sich nicht entzünden. Sie ist beinahe unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, aus denen sie durch Verdunstung krystallisirt erhalten wird. In der Luft verändert und färbt sie sich allmälig. Alkalien und alkalische Erden scheiden Alkohol daraus ab. Ammoniak wirkt nicht darauf. Die Einwirkung des Chlors wird weiter unten erwähnt werden. Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie in der Kälte unverändert auf, beim Erhitzen zersetzen sie dieselbe. Von Salpetersäure wird sie zuerst flüssig, dann aufgelöst und zersetzt. Sie ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	60,26	14	60,45
Wasserstoff	5,86	16	5,64
Sauerstoff	33,88	6	33,91,

oder aus

1 Atom Brenzschleimsäure	$= 10C + 6H + 5O$
1 Atom Aethyloxyd	$= 4C + 10H + O$
1 Atom brenzschleimsaures Aethyloxyd . . .	$= 14C + 16H + 6O.$

Ihr specif. Gewicht in Gasform ist 4,8590.

Das specif. Gewicht der Brenzschleimsäure in Gasform wird nach folgender Berechnung erhalten:

10 Volumen Kohlengas wiegen	$= 8,4280$
6 - Wasserstoffgas -	$= 0,4124$
5 - Sauerstoffgas -	$= 5,5112$
Verdichtet zu 2 Volumen	$= \frac{14,3516}{2} = 7,1758.$

1 Volum Brenzschleimsäure . .	$= 7,1758$
1 Volum Aethyloxydgas	$= 2,5809$
Verbunden zu 2 Vol. ohne Verdichtung	$= 9,7567.$

Hieraus folgt, dass 1 Volum 4,87835 wiegt,

was so nahe, als man erwarten kann, mit dem Versuche übereinstimmt.

Verfolgen wir diese Berechnung nach der Methode, die ich im letzten Jahresberichte, S. 223, angab, so folgt, dass in 1 Vol. des Gases der Säure enthalten sind 2½ Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Radical, dessen specif. Gewicht dann 4,4202 ist und welches dann aus $5C + 3H$ besteht, und dass die Zusammensetzungsformel der Säure $= 2C^5H^3 + 5O$ ist. Ganz so, wie die Salpetersäure oder Chlorsäure $= 2R + 5O$ ist.

Wollen wir unsere Betrachtungen noch weiter ausdehnen, so finden wir bei diesen Brenzsäuren eine Reihe von Radicalen, die ganz ähnlich denen sind, welche ich bei den fetten Säuren bezeichnet habe, nämlich:

Radical für die Brenzschleimsäure und
- Brenzmeconsäure $= C^5H^3$
- Brenzcitronensäure $= C^5H^4$
- Brenzweinsäure $= C^5H^6$
- Camphersäure $= C^5H^7$
- Valerianasäure $= C^5H^9$.

Vielleicht besteht auch die Huminsäure (Jahresb. 1837, S. 214, Malaguti's Ulminsäure) aus $2C^5H^5 + 5O$, und die Phocensäure aus $2C^5H^7 + 3O$.

Verbindungen des Aethyloxyds mit fetten Säuren.

Lassaigne*) hat das *talgsaure Aethyloxyd* hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man 1 Th. Talgsäure in 4 Th. Alkohol von 0,83 auflöst, die Lösung mit 4 Th. Schwefelsäure vermischt und damit 20 bis 25 Minuten lang kocht; der neue Aether schwimmt dann auf der Oberfläche und erstarrt nach dem Erkalten. Er wird

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 188.

mehrere Male mit kochendem Wasser geschüttelt, bis er nicht mehr sauer reagirt. Erstarrt gleicht er weissem Wachs. Gewöhnlich besitzt er einen geringen Geruch nach anhängendem Aether. Er schmilzt bei $+27^{0}$ und destillirt bei $+165^{0}$ grösstentheils unzersetzt über. Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Alkohol schiesst er in seideglänzenden Nadeln an, wovon die Lösung nach dem Erkalten gelatinös ist. Von Aether wird er in grosser Menge aufgelöst. Alkali zersetzt ihn nicht beim Kochen in der Wasserlösung, aber in der Alkohollösung wird er sogleich zersetzt, indem talgsaures Kali und Alkohol entstehen. Selbst Wasser, zu seiner Lösung in Alkohol gesetzt, scheidet eine kleine Portion freier Talgsäure ab, die aus dem Gemisch anschiesst. Er besteht aus 12 Theilen Aether und 88 Theilen Talgsäure, entsprechend 1 Atom Talgsäure und 2 Atomen Aethyloxyd.

Laurent *) hat auf gleiche Weise *elaïdinsaures Aethyloxyd* dargestellt. Es ist ölähnlich und gelb, wird aber durch Behandlung mit Chlorcalcium und Umdestillirung farblos. Es gleicht einem Oel, ist geruchlos, kocht bei $+370^{0}$ und destillirt unverändert über, hat ein specif. Gewicht von 0,868 bei $+18^{0}$, ist unlöslich in Wasser, löst sich in der 8fachen Volummenge Alkohols und mischt sich mit Aether nach allen Verhältnissen. Es brennt wie ein fettes Oel. Wird mit Wasser nicht durch Kalihydrat zersetzt, aber wohl in der Alkohollösung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst. Es besteht aus:

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 294.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,18	39	77,32
Wasserstoff	12,36	76	12,29
Sauerstoff	10,46	4	10,39.

Oder aus:

1 Atom Aethyloxyd . . . $= 4C + 10H + O$
1 Atom Elaïdinsäure . . $= 35C + 66H + 3O$
1 At. elaïdinsaures Aethyloxyd $= 39C + 76H + 4O.$

Auf gleiche Weise hat er auch *margarinsaures Aethyloxyd* dargestellt. Es ist fest, krystallisirt in langen, perlmutterglänzenden, 4seitigen Nadeln, zersetzt sich nicht bei der Destillation oder durch in Wasser aufgelöstes Alkali. Schmilzt bei der Wärme der Hand.

Oelsaures Aethyloxyd wird auf gleiche Weise erhalten und ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit von 0,871 specif. Gewicht bei $+18^0$. Im Uebrigen besitzt es die Eigenschaften des vorhergehenden. Durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilber verwandelt es sich, wenn man es damit übergiesst und 24 Stunden lang stehen lässt, ohne sichtbare äussere Veränderung in elaïdinsaures Aethyloxyd. Vergl. S. 421.

Diese interessanten Verbindungen stellen Fettarten mit einer anderen Basis, als Glycerin, vor, und es wäre denkbar, dass in der Natur fette Oele von analoger Zusammensetzung vorkämen, die man für nicht verseifbare Fette erklären würde, da sie nicht durch in Wasser aufgelöstes Kalihydrat zersetzt werden. Diese Erfahrung zeigt die Nothwendigkeit, einen fetten Körper auch zu untersuchen, wie er sich gegen in Alkohol aufgelöstes Kali verhält, bevor man ihn als nicht verseifbar betrachtet.

Laurent hat versucht, das ölsaure Aethyloxyd als Oel für die Uhrwerke anzuwenden. Die Uhrmacher fanden es aber zu flüssig; dieser Uebelstand dürfte indessen leicht dadurch zu beseitigen sein, dass man margarinsaures oder talgsaures Aethyloxyd darin auflöste, bis es die gehörige grössere Consistenz erhalten hat. — Da diese Körper nicht durch Hydrate zersetzt werden, und die einfache Zusammensetzung des Aethyloxyds seinen Verbindungen mit fetten Säuren gewiss eine grössere Beständigkeit ertheilt, als Glycerin, dessen Zusammensetzung ($= C^3H^7 + 5O$) weniger einfach ist, und welches ausserdem durch die Hydrate der Metalloxyde abgeschieden wird, so verdient diese Idee wenigstens nicht ohne weitere Versuche aufgegeben zu werden.

Korksaures Aethyloxyd.

Laurent*) hat das *korksaure Aethyloxyd* untersucht, welches erhalten wird, wenn man 2 Th. Korksäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol zusammen kocht. Der Aether bleibt in der Retorte zurück und wird zuerst mit Wasser, dann mit schwacher Kalilauge, darauf wieder mit Wasser gewaschen, in Berührung mit Chlorcalcium getrocknet und umdestillirt. Er ist farblos, leichtflüssig, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack, ranzigen Nüssen ähnlich. Er hat bei $+18^0$ ein specif. Gewicht von 1,003, kocht bei $+260^0$ und destillirt unverändert über. In Alkohol und Aether ist er nach allen Verhältnissen auflöslich. Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören darin das Aethyloxyd, aber nicht die Korksäure, die wieder erhalten werden kann. Gleich

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 160.

den Verbindungen des Aethyloxyds mit fetten Säuren wird er durch in Wasser aufgelöstes Kalihydrat nicht verändert, ist es aber in Alkohol aufgelöst, so bekommt man korksaures Kali. Die Analyse bestätigte seine Zusammensetzungsformel $= {}^{4}_{10}\dot{A}e + {}^{8}_{12}\dddot{S}u$.

Durch Chlor wird es in der Kälte nicht verändert, aber in der Wärme wird Salzsäuregas gebildet, während eine Chlorverbindung entsteht, die Laurent analysirte, und worin er 49,3 Kohlenstoff und 6,96 Wasserstoff fand, der Rest war Chlor und Sauerstoff. Da es Laurent für möglich und wahrscheinlich hielt, dass die Wirkung des Chlors in dieser Verbindung nicht zur Vollendung gebracht worden war, und der Chlorgehalt ausserdem nicht bestimmt wurde, so ist jede Berechnung ihrer wahrscheinlichen Zusammensetzung zwecklos.

Chlorcyan-Aethyloxyd.

Aimé*) hat oberflächlich eine neue Aetherart beschrieben, die erhalten wird, wenn man Quecksilbercyanid in wasserfreiem Alkohol auflöst und in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage durch die Lösung einen Strom von Chlorgas leitet; unter Erhitzung wird das Gas eingesaugt und es geht Alkohol über, der eine Aetherart aufgelöst enthält, die man mit Wasser abscheiden kann. Sie ist farblos, flüssig, von 1,12 specif. Gewicht, kocht bei $+ 50^{0}$, besitzt einen die Augen reitzenden Geruch und einen der Blausäure ähnlichen Geschmack. Sie ist unlöslich in Wasser, wird aber davon in der Wärme sogleich zersetzt, langsamer in der Kälte. In Alkohol und

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 220.

Aether ist sie löslich. Die Alkohollösung wird im Verlauf von 24 Stunden zersetzt, dabei setzt sie farblose, in Wasser lösliche Krystalle ab, die nicht untersucht worden sind. Ammoniak zersetzt sie mit Gasentwickelung. Aimé betrachtet sie als eine Verbindung von 1 Atom Aethyloxyd und 1 Doppelatom Chlorcyan. Eine Analyse ist nicht angeführt. Jod und Brom liefern keine entsprechende Verbindungen.

Aetherarten mit Chlor.

Malaguti *) hat gefunden, dass bei der Zersetzung von Aether durch Chlor neben anderen Producten ein ölartiges Liquidum entsteht, das aus $C^4H^6O + 2Cl$ besteht. Dieses Liquidum wird durch Kali in Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt. $C^4H^6 + O$ ist nämlich unteracetylige Säure, die mit 2 Atomen Sauerstoff, die das Kali verliert, wenn es sich mit 2 Doppelatomen Chlor verbindet, Essigsäure bildet. Malaguti betrachtet es als ein Aethyloxyd, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Chlor ersetzt sind.

Es ist schwer mit Sicherheit zu entscheiden, wie es zusammengesetzt betrachtet werden soll; deutlich ist es, dass es nicht als ein Oxyd von einem Radical $= C^4H^6Cl^4$ angesehen werden kann, und zu einfachen Acetylverbindungen mit Chlor und Sauerstoff passt die Atomzahl der letzteren nicht.

Ich muss hier daran erinnern, dass es eine Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff gibt, die eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Aetherarten hat, sowohl im chemischen Verhalten, als auch im Geruch und Geschmack, ferner, dass mehrere Aetherarten existiren, die mit Chlorkoh-

*) L'Institut, № 219, p. 306.

lenoxyd, Oxamid, u. s. w. verbunden sind, und dass also eine ähnliche Verbindung, in welche dieser Chlorkohlenstoff = CCl eingeht, keinesweges unwahrscheinlich ist. Die neue Verbindung wäre dann zusammengesetzt aus einem neu gebildeten ätherartigen Oxyd = C^2H^6O und 2 Atomen von diesem Chlorkohlenstoff. Dieses neu gebildete Oxyd ist Methyloxyd, welches diese Zusammensetzung hat, und die neue Verbindung kann also zusammengesetzt betrachtet werden aus 1 Atom Methyloxyd und 2 Atomen Kohlenchlorid, denn:

1 At. Methyloxyd . .	= 2C + 6H + O
und 2 At. Kohlenchlorür	= 2C + 4Cl.
geben 1 At. des neuen Körpers	= 4C + 6H + O + 4Cl.

Es war zu vermuthen, dass eine solche Verbindung sich unverändert mit Säuren vereinigen werde, gleichwie sich das Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd damit verbindet. Dies war auch wirklich der Fall. Malaguti fand nämlich, dass verschiedene Aethyloxydverbindungen mit Säuren auf solche Weise zersetzt werden, dass Chlor aus dem Aethyloxyd 4 Atome Wasserstoff wegnimmt, womit es Salzsäure bildet, und eine Verbindung der Säure mit dem neuen ätherhaltigen Körper entsteht. Dies glückte mit benzoësaurem, oenanthsaurem und camphersaurem Aethyloxyd. Die neuen Verbindungen bestehen dann aus 1 Atom benzoësaurem, oenanthsaurem und camphersaurem Methyloxyd, ein jedes verbunden mit 2 Atomen Kohlenchlorür. Kalihydrat bildet damit Chlorkalium, essigsaures und benzoësaures, camphersaures oder oenanthsaures Kali.

Essigsaures und ameisensaures Aethyloxyd werden zu Aethylchlorür zersetzt, wobei Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure frei werden.

Schleimsaures und brenzweinsaures Aethyloxyd scheinen nicht von Chlor angegriffen zu werden.

Eine andere Aetherart, nemlich brenzschleimsaures Aethyloxyd, dessen Bereitung bereits oben angeführt wurde, wird auf eine andere Weise zersetzt, die anzudeuten scheint, dass sich das Kohlenchlorür in einem ganz ähnlichen Verhältnisse mit dem Aethyloxyd verbindet. Hier ist es nemlich nicht dieses, welches zersetzt wird, sondern die Säure. Malaguti*) legte brenzschleimsaures Aethyloxyd in ein Gefäss, und leitete Chlor in dasselbe. Das Gas wurde unter Erwärmung absorbirt, die Masse wurde flüssig, sog Chlorgas im Ueberschuss auf und hörte auf sich zu erhitzen. Der Ueberschuss von Chlorgas wurde durch einen Strom trockner Luft weggeführt und dies so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Chlor verschwunden war. Die Masse hatte ihr Gewicht beinahe verdoppelt und es hatte sich kein Salzsäuregas entwickelt. Bei dieser Operation musste alles Wasser abgehalten werden, weil dessen Gegenwart zur Hervorbringung von anderen Producten beiträgt, wobei zugleich Salzsäure entwickelt wird.

Die erhaltene neue Verbindung ist ein klares Liquidum von Syrupsconsistenz, eigenthümlichem und angenehmen Geruch und einem allmälig zunehmenden bitteren Geschmack, der sehr intensiv und anhältend ist. Ihr specif. Gewicht = 1,496 bei + 19°,5. Sie ist völlig neutral, gibt bei der

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV. 279.

trocknen Destillation Salzsäure und setzt Kohle ab. In der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und wird milchweiss, bekommt aber im luftleeren Raum über Schwefelsäure ihre Durchsichtigkeit wieder, wobei sich jedoch ein wenig Salzsäure entwickelt. Sie muss daher vor Feuchtigkeit wohl geschützt werden. Durch Wasser erleidet sie eine Zersetzung und wird dabei milchig. Sie ist löslich in Alkohol und Aether. Wird sie mit einer warmen und concentrirten Lösung von Kalihydrat übergossen, so zersetzt sie sich mit Wärmeentwickelung, es bildet sich ein weisser, käsiger Niederschlag und, wird sie darauf mit Wasser verdünnt und gekocht, so entwickelt sich Alkohol in Menge, während die Flüssigkeit rothbraun wird. Sie enthält Chlorkalium, von Brenzschleimsäure findet sich aber keine Spur darin. Leitet man in die Lösung dieser Aetherart in wasserfreiem Alkohol wasserfreies Ammoniakgas, so wird das Gas mit Wärmeentwickelung eingesogen, es bildet sich Salmiak und ein wenig Cyanammonium, viel Kohle fällt nieder, aber es entwickelt sich nichts Gasförmiges.

Für die Kenntniss der Natur dieser Verbindung wäre es gewiss wichtig gewesen, wenn der weisse Niederschlag mit Kalihydrat abgeschieden und untersucht worden wäre, so wie auch, wenn das, was das Kali nach der Zersetzung durch Kochen mit Wasser neben dem Chlorkalium zurückhielt, genauer bekannt geworden wäre. Die Fällung von Kohle bei der Behandlung mit Ammoniak scheint inzwischen auszuweisen, dass, da Kohle gefällt wird, wenn sich Chlorammonium bildet, die Verbindung Chlorkohlenstoff enthalte. Die

neue Aetherart wurde bei der Analyse bestehend gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	30,11	14	30,22
Wasserstoff	2,77	16	2,81
Sauerstoff	17,29	6	16,87
Chlor	49,83	8	50,00.

Malaguti's Ansicht von der Zusammensetzung dieses Körpers besteht darin, dass in dieser Aetherart das Chlor einen Bestandtheil des Radicals der Brenzschleimsäure ausmache und eine neue Säure bilde, die er Acide chloropyromucique nennt, verbunden mit Aethyloxyd, dessen Gegenwart durch den bei der Behandlung mit Alkali sich entwickelnden Alkohol constatirt wird. Er gibt dafür die Formel $(C^4H^{10}O)+(C^{10}H^6Cl^8O^5)$. Nach den oben von mir entwickelten Ansichten hat sich Chlorkohlenstoff, CCl, gebildet und dieses Mal auf Kosten der Säure. 8 Atome Chlor haben von der Säure 4 Atome Kohlenstoff weggenommen. Dann bleibt übrig $C^6H^6O^5$, was Brenztraubensäure ist, erkennbar an der Eigenschaft, dass ihr Kalisalz beim Kochen mit Ueberschuss an Kali zersetzt und die Lösung rothbraun wird. Sie besteht dann aus 1 Atom brenztraubensaurem Aethyloxyd, verbunden mit 4 Atomen Kohlenchlorid, nach folgendem Schema:

1 At. Brenztraubensäure	=	6C + 6H + 5O
1 At. Aethyloxyd . .	=	4C + 10H + O
4 At. Kohlenchlorür	=	4C + 8Cl.
1 At. der neuen Verbindung	=	10C + 16H + 6O + 8Cl.

Und es verdient dabei bemerkt zu werden, dass, während das Methyloxyd eine Quantität Koh-

lenchlorid aufnimmt, die eben so viel Kohlenstoff enthält als das Oxyd, derselbe Fall bei dem Aethyloxyd statt findet.

Aethylchlorür mit Chlor.

Laurent *) hat gefunden, dass Aethylchlorür, im Dunkeln einer Atmosphäre von Chlorgas ausgesetzt, Salzsäure entwickelt und nach beendigter Zersetzung CCl^5 oder festes Kohlensuperchlorür zurücklässt. Wird das Gemisch von Sonnenstrahlen getroffen, so explodirt es mit Heftigkeit.

Bekanntlich wird Alkohol durch Behandlung mit Chlor oder unterchlorigsaurer Kalkerde in einen von Liebig entdeckten Körper das Chloral (Jahresb. 1833, S. 294), verwandelt, dessen Zusammensetzung durch $C^4H^2O^2Cl^6$ ausgedrückt wird. Es bleibt noch übrig, eine wahrscheinliche Vorstellung von seiner eigentlichen Zusammensetzungsweise aufzufinden. Im Jahresb. 1836, S. 373, führte ich an, dass er als eine Verbindung von 1 Atom Formylsuperchlorid mit 2 Atomen Kohlenoxyd betrachtet werden könnte, nach folgendem Schema:

1 At. Formylsuperchlorid	$=2C$	$+2H$		$+6Cl$
2 At. Kohlenoxyd . .	$=2C$		$+2O$	
	$=4C$	$+2H$	$+2O$	$+6Cl.$

Aber wiewohl diese Ansicht nicht durch das Atomverhältniss verläugnet wird, so widersprechen ihr doch die Eigenschaften des Kohlenoxyds, und es ist nicht wahrscheinlich, dass sie richtig ist. Wenn das Chlorkohlenoxyd, welches, wie wir im Vorhergehenden sahen, kohlensaures Kohlenchlorid, $=\dot{C}+CCl^2$, genannt werden muss, Verbindungen von dieser Art eingeht, so haben wir weit

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 328.

mehr Grund zu vermuthen, dass es einen Bestandtheil des Chlorals ausmache, und wird dann die Menge von Chlor, welche zur Verbindung mit Kohlenoxyd nöthig ist, abgezogen, so bleibt $C^2H^2 + 2Cl$, d. h. Formylchlorür übrig, und das Chloral besteht aus:

1 Atom Formylchlorür	$= 2C + 2H$			$+ 2Cl$
1 Atom kohlensaurem Kohlenchlorid . . .	$= 2C$		$+ 2O$	$+ 4Cl$
	$= 4C$	$+ 2H$	$+ 2O$	$+ 6Cl.$

$= FCl + (\ddot{C} + CCl^2)$.

Zur Bestätigung dieser Ansicht, blieb nur noch übrig nachzuweisen, dass ein solches Formylchlorür existire, so dass die Ansicht nicht ganz und gar auf erdichteten Verbindungen beruhe. Dasselbe ist nun von Laurent*) bei Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd entdeckt worden. Es wird aus dem letztgenannten auf folgende Weise erhalten: Man leitet Chlorgas in essigsaures Methyloxyd, so lange sich noch etwas Salzsäuregas bildet. Darauf wird das Gemisch destillirt, das zuerst Uebergehende bildet zwei Schichten, die weggenommen werden, das darauf Folgende wird aufgefangen und mehrere Male umdestillirt, bis der Kochpunkt unveränderlich $+145^0$ ist. Es bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether; es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Formylchlorür.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,5	6	20,6
Wasserstoff	1,7	6	1,7
Chlor . .	62,1	6	59,7
Sauerstoff	15,7	4	18,0.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 301.

Laurent nennt es Chloryl. Ich übergehe die Art wie er es zusammengesetzt betrachtet, nämlich als einen Aether mit Chlor sowohl in dem Radicale der Säure, als in dem des Oxyds. Es enthält offenbar Verbindungen des Formyls mit Chlor und Sauerstoff. Es kann bestehen aus:

1 At. Formylsuperchlorid	$= 2C$	$+ 2H$	$+ 6Cl$		
2 At. Formyloxyd *)	$= 4C$	$+ 4H$		$+ 4O$	
	$6C$	$+ 6H$	$+ 6Cl$	$+ 4O.$	

Mit 2 Atomen Sauerstoff mehr entspräche das letzte Glied 2 Atomen Formylsäure. Wird dieser Körper mit Kalihydrat übergossen, so entstehen Chlorkalium, ameisensaures Kali und Formylchlorür wird abgeschieden. Das Superchlorid wird von dem Kali zersetzt zu Chlorür, aus dem Kali werden 2 Atome Sauerstoff frei gemacht, die das Formyloxyd in Formylsäure (Ameisensäure) verwandeln, welche sich mit unzersetztem Kali vereinigt. Laurent fügt hinzu, dass die Zersetzung von einem stechenden ätherischen Geruch begleitet und die Flüssigkeit braun werde.

Dies beweist, dass die Flüssigkeit entweder nicht rein oder nicht so, wie jetzt angegeben wurde, zusammengesetzt ist.

Der Körper, welchen Kalihydrat ungelöst gelassen hat, ist Formylchlorür. Dieses bildet eine ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Von Alkali wird sie nicht zersetzt. Sie ist zusammengesetzt aus:

*) Wasserfreie formylige Säure, daher diese Verbindung analog ist der vorhin, S. 359, angeführten Zusammensetzung von Chlorbenzoyl, und, wenn $C^2H^2 = F$ ist, aus $2\ddot{F} + F\text{€}l^3$ besteht.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,9	2	25,14
Wasserstoff	2,9	2	2,05
Chlor . .	71,2	2	72,81

$= C^2H^2 + \text{€}l$. Also gerade derselbe Körper, welcher in dem Chloral vorausgesetzt wird. Laurent nennt das Radical Chloromethylase und glaubt, dass es in dem vorhergehenden mit 1 Atom Wasser verbunden gewesen sei und die Aetherart ausmache, die mit der chlorhaltigen Säure das Chloryl gegeben habe.

Ich habe diese Berechnungen mit der Annahme gemacht, dass die Analysen zu einem richtigen Rechnungsresultat geführt haben. Aber eine Abweichung von 2,4 Procent im Chlorgehalt und 0,85 von 1 Procent Wasserstoff in dem letzteren ist zu gross, um übersehen zu werden und veranlassen den Wunsch, dass Laurent diese Versuche revidiren möge. Im Uebrigen bin ich pünktlich seiner Atomberechnung gefolgt.

Formylsuperchlorür.

Laurent *) hat bei der Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf die Verbindung des Chlors mit ölbildendem Gas oder den sogenannten Chloräther ein anderes Chlorformyl entdeckt. — Er leitete Chlorgas mehrere Tage lang durch Chloräther, zuletzt unter gelinder Erwärmung, und, als er die anfangende Bildung eines krystallinischen Körpers, $\text{€}l^5$, bemerkte, hörte er damit auf. Die Flüssigkeit wurde destillirt, um Chlorgas und Salzsäuregas durch Kochen auszutreiben, und noch ein Mal umdestillirt, wobei das zuerst und das zuletzt Uebergehende besonders aufge-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 377.

Körper, welcher auf diese Weise erhalten wird, Jodal ist, weil er im Geruch und in den äusseren Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Chloral hat. Er bekam ihn auf die Weise, dass er 4 Theile wasserfreien Alkohol mit 1 Theil Jod und 1 Theil concentrirter Salpetersäure mischte und das Gemisch einige Tage an einem kalten Ort stehen liess, bis das Jod durch ein ölähnliches Liquidum ersetzt war. Dabei ging allmälig Stickoxydulgas weg und nach 7 bis 8 Tagen war das Product fertig. Man nimmt es mit einer Pipette heraus, wäscht es, destillirt davon Alkohol und salpetrigsaures Aethyloxyd ab, und rectificirt es über kohlensaure Kalkerde und Chlorcalcium. Gleichwie das Chloral, wird es von Kalihydrat in ameisensaures Kali und Formylsuperjodid zersetzt. Das Jodal wird von Alkohol und Holzspiritus aufgelöst. Unter Wasser bedeckt es sich langsam mit feinen Krystallnadeln.

Bouchardat*) hat verschiedene Verbindungen des Formyls untersucht.

Formylsuperjodid. Das Superjodid bereitet er auf folgende Weise: Zu $6\frac{1}{2}$ Drachmen Alkohol mischt man abwechselnd Jod in kleinen Portionen und eine Lösung von Kalihydrat. Die Masse wird beständig umgeschüttelt und man achtet darauf, dass jedesmal so viel Kali hinzukomme, um die Farbe des aufgelösten Jods verschwinden zu machen. Durch jedesmaligen mässigen Zusatz und Unterbrechungen desselben verhindert man, dass die Masse sich nicht erhitzt. Auf jene Menge von Alkohol wendet man 100 Gran Jod an. Während des Erkal-

---

*) Journ. de Pharm. XXIII, 1.

tens bekommt man dann 19¼ Gran Formylsuperjodid. Das übrige Jod hat Jodkalium in der Flüssigkeit gebildet. Bouchardat ist der Meinung, dass die ersten hinzukommenden Portionen Jod essigsaures Aethyloxyd bilden, und dass es erst dieses sei, woraus das Superjodid entstehe, und er führt an, dass er von einer bestimmten Menge Jod mehr Formylsuperjodid erhalten habe, wenn er essigsaures Aethyloxyd angewandt hätte. Diese Ansicht kann jedoch nur zum Theil wahr sein. Wahrscheinlich wird hier, so wie von Chlor, neben dem essigsauren Aethyloxyd Jodal gebildet, welches jedoch von dem Kali sogleich in Ameisensäure und Formylsuperjodid zersetzt wird.

Bouchardat hat ferner gezeigt, dass, bei der Destillation des Formylsuperjodids mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid, Verbindungen von Superchlorid mit Superjodid erhalten werden, die theils Gemische sind, theils in bestimmten Atomverhältnissen sich befinden.

Der interessanteste seiner Versuche ist ohne Zweifel die Hervorbringung eines *Formylsulfids*. Als er 60 Grammen Zinnober und 20 Grm. Formylsuperjodid trocken wohl vermischte und bei einer äusserst gelinden und gemässigten Hitze destillirte, so bekam er in dem Retortenhalse gelbes Quecksilberjodid von zersetztem Superjodid, während ein gelbes Liquidum in die Vorlage tropfte. Dies war ölartig, schwerer als Schwefelsäure, von hepatisch aromatischem Geruch und süssem ätherartigen Geschmack. Von Kalihydrat wurde es in Schwefelkalium und ameisensaures Kali zersetzt. Es ist zu bedauern, dass sein Verhalten zu Schwefelkalium, KS, durchaus nicht unter- Formylsulfid.

bade, so lange die Flüssigkeit bei + 85⁰ kocht, wobei reines Elaylchlorür übergeht; dann hört das Kochen auf und beginnt nicht eher wieder als bei + 140⁰, wird aber bald + 180⁰ und bleibt dann stationär. Der Körper, welcher dann destillirt, beträgt zwischen $1/4$ und $1/5$ von dem Ganzen; er ist eine höchst leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, süsslichem, ätherartigem Geruch, dem des Weinöls ähnlicher als dem des Aethylchlorürs. Er lässt sich entzünden und verbrennt mit Flamme. Durch Chlor scheint er nicht verändert zu werden. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,45	4	34,7
Wasserstoff	5,41	8	5,5
Sauerstoff	10,80	1	10,5
Chlor . .	49,34	2	49,3.

In Gasform wiegt er 4,93. D'Arcet nennt ihn Chloretheral und betrachtet ihn als Aethyloxyd, aus dem das Chlor, nach der Substitutions-Theorie, 2 Atome Wasserstoff weggenommen und diese durch 2 Atome Chlor ersetzt hat. Es ist eine von den vielen Proben, wie diese Theorie die wahrscheinlicheren Verhältnisse versteckt, und zu Ansichten Veranlassung gibt, die keine Prüfung aushalten können.

Bei der Bildung des Elaylchlorürs aus Elaylgas und feuchtem Chlorgas wird eine Portion Wasser zersetzt zu Salzsäure, und der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Elayl, 1 Atom Elayloxyd verbindet sich mit 1 Atom Elaylchlorür zu diesem weniger flüchtigen Körper, welcher dann besteht aus:

1 At. Elaylchlorür	. .	$= 2C + 4H + 2Cl.$
1 At. Elayloxyd	. . .	$= 2C + 4H + O$
1 At. basisches Elaylchlorür		$= 4C + 8H + O + 2Cl.$

Wenn ich ihn *basisches Elaylchlorür* nenne, so geschieht dies aus demselben Grunde, wie z. B. $Pb\,Cl + \dot{P}b$ basisches Chlorblei genannt wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers erklärt also deutlich die so sehr bestrittene Herkunft der Salzsäure bei der Bildung des Elaylchlorürs.

In Gasform besteht es aus:

1 Volum Elaylchlorür	$= 3,4209$
1 Volum Elayloxyd	$= 1,5317$
Verdichtet zu 1 Vol. bas. Elaylchlorür	$= 4,9526.$

Dies stimmt also mit dem Versuch sehr wohl überein und zeigt, dass das Elayloxyd besteht aus 2 Vol. Elaylgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, verdichtet zu 2 Volumen.

Elaylschwefelsäure.

Das Elayl ist der Gegenstand interessanter Untersuchungen von Regnault*) gewesen. Er hat gefunden, dass es sich mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet. Das Elaylgas wurde aus Alkohol mit Schwefelsäure bereitet und auf die Weise gereinigt, dass es zuerst geleitet wurde durch eine Lösung von Kalihydrat, dann durch 2, zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flaschen, darauf durch ein Liebig'sches Rohr, worin ebenfalls Schwefelsäure war, und von diesem in ein U förmig gebogenes Rohr, in dessen entgegengesetzte Oeffnung die aus einer Retorte entwickelten Dämpfe von rauchender Schwefelsäure geleitet wurden. Die Säure und das Gas verdichteten sich einander und schossen zu einem festen,

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 98.

erhaltenen sauren Flüssigkeit nimmt man die Schwefelsäure durch kohlensaure Kalkerde weg, filtrirt das Kalksalz und zersetzt es mit Oxalsäure. Mit Basen bildet diese Säure Salze, die mit den Aethyloxyd-Doppelsalzen gleich zusammengesetzt sind, und worin der mit dem Aethyloxyd isomerische Körper eine von den Basen ist. Daher haben sie die Eigenschaft, eben so leicht wie diese, zersetzt zu werden. Aber ihre Form und Löslichkeit sind von denen der gewöhnlichen Aethyloxyd-Doppelsalze ganz verschieden. Regnault versuchte nicht, die Salze dieser Säure durch Alkali im Ueberschuss zu zersetzen. Es wäre von grossem Interesse gewesen zu erfahren, ob sie dabei gewöhnlichen Aether und gewöhnlichen Alkohol oder mit diesen isomerische, verschiedene Producte liefern.

Das *Ammoniaksalz* schiesst aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen glänzenden Schuppen an, die kein Krystallwasser enthalten und in der Luft feucht werden.

Das *Barytsalz* krystallisirt erst aus einer sehr concentrirten, fast syrupdicken Lösung beim freiwilligen Verdunsten in sphärischen Gruppen von feinen, seideglänzenden Nadeln, die 2 Atome Krystallwasser enthalten, welche im luftleeren Raume weggehen. Es ist viel leichtlöslicher als schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde; auch löst es sich in Alkohol, und viel mehr in der Wärme als in der Kälte. In der Luft verändert es sich nicht. Wird seine concentrirte Lösung gekocht, so fällt schwefelsaure Baryterde nieder, die Flüssigkeit wird sauer von Schwefelsäure und enthält neben dieser eine kleine Portion Isäthionsäure,

die man durch Sättigung mit Kalkerde oder Baryterde bekommen kann.

Das *Kalksalz* kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern es trocknet zu einer Salzmasse ein.

Ich halte es für überflüssig, die Zahlenresultate der Verbrennungs-Analysen anzuführen.

Platinsalze mit Kohlenwasserstoff.

Zeise *) hat seine Untersuchungen über die brennbaren Platinsalze (Jahresb. 1833, S. 300) wieder aufgenommen. Bekanntlich zeigte Zeise, dass diese Salze chemisch gebundenen Kohlenwasserstoff oder das, was ich hier Elayl genannt habe, enthalten, worauf Liebig darzulegen suchte, dass dies ein Irrthum sei und dass sie aus Chlorplatin und Aethyloxyd beständen (Jahresb. 1836, S. 366). Die neuen Versuche scheinen mit der äussersten und gewissenhaftesten Genauigkeit, wie nur Versuche dieser Art angestellt werden können, ausgeführt worden zu sein.

Er wählte das Kaliumdoppelsalz, als das beständigste, zur Analyse. Es enthält:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kalium	10,610	1	10,5584
Platin	52,919	2	53,1572
Chlor	28,640	6	28,6193
Kohlenstoff	6,400	4	6,5893
Wasserstoff	1,071	8	1,0758.

Schwerlich kann man eine vollkommnere Uebereinstimmung zwischen der Theorie und dem factischen Resultate verlangen. Das Salz ist dann zusammengesetzt aus:

*) Poggend. Ann. XL, 234.

1 At. Chlorkalium	$= K$		$+ 2Cl$		
2 At. Platinchlorür	$=$	$2Pt$	$+ 4Cl$		
4 At. Elayl . .	$=$			$4C$	$+ 8H$
1 Atom Doppelsalz	$= K$	$+ 2Pt$	$+ 6Cl$	$+ 4C$	$+ 8H$.

Die Ansicht über die Bildung und Zusammensetzung dieser Salze kann nach meiner Art sie zu beurtheilen, in der Kürze auf folgende Weise aufgefasst werden: Das Elayl besitzt eine bestimmte Verwandtschaft zum Platin, es verbindet sich sowohl mit dem Metalle als auch mit seinem Oxydul, Chlorür und vielleicht auch mit seinen Oxydulsalzen. Wird Platinchlorid mit Alkohol destillirt, so bildet sich aus dem halben Chlorgehalt des Chlorids Salzsäure, und mit dem dabei zersetzten Alkohol die Producte, welche durch die Zersetzung des Alkohols mit Chlor entstehen. Aber die katalytische Einwirkung der Salzsäure auf einen anderen Theil Alkohol, unterstützt durch die Verwandtschaft des entstehenden Platinchlorürs zum Elayl, katalysirt den Alkohol zu Wasser und Elayl, von welchem sich ein Doppelatom mit 1 Atom Platinchlorür zu $PtCl + C^2H^4$ verbindet. Wenn dieses Salz, in Wasser aufgelöst, durch Kupfer oder ein anderes Metall reducirt wird, so entsteht ein Chlorür oder Chlorid von diesem Metall, und Elaylplatin fällt nieder. Ein Theil davon wird jedoch zersetzt in ölbildendes Gas und metallisches Platin. Wird die Lösung des Elaylchlorürs durch Kali oder Kalkerde gefällt, so fällt Elaylplatinoxydul nieder, dessen detonirende Eigenschaften aus Zeise's erster Arbeit bekannt sind. Vermischt man die Auflösung mit einer abgemessenen Menge salpetersaurem Silberoxyd, so fällt die Hälfte des Chlors als Chlorsilber nie-

der, vermischt mit salpetersaurem Platinoxydul, und das Platinchlorür bleibt für einige Augenblicke mit dem doppelten Elaylgehalt verbunden. Die Verbindung ist von wenig Bestand, wird aber von grösserer Beständigkeit erhalten, wenn die Lösung des Elaylchlorürs vorher mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium vermischt wird; dann entsteht ein Doppelsalz von 1 Atom Chlorkalium und 1 Atom Platinchlorür, wobei das übrig bleibende Atom Platinchlorür mit dem doppelten Elaylgehalt sich mit dem Doppelsalze zu einem Körper vereinigt, dessen Zusammensetzung mit der Formel $(K\mathrm{Cl} + Pt\mathrm{Cl}) + (Pt\mathrm{Cl} + 2C^2H^4)$ ausgedrückt werden kann. Diese Ansicht wird noch weiter unterstützt durch die Eigenschaft des Elayls, sich mit wasserfreier Schwefelsäure zu verbinden $= \dddot{S} + C^2H^2$, wie wir im Vorhergehenden, S. 441, gesehen haben, und die Vorstellung hat eine Einfachheit angenommen, die mit der Einfachheit der Zusammensetzung rein unorganischer Verbindungen vergleichbar ist.

Gegen Zeise's analytische Resultate hat Liebig *) Einwendungen gemacht. Er hält Zeise's analytische Resultate darin für fehlerhaft, dass er 2 Atome Wasserstoff zuviel erhalten habe, und dass also der Kohlenwasserstoff, welcher in der Verbindung sich befindet, nicht, wie Zeise angegeben hat, C^4H^8 sei, sondern eigentlich C^4H^6. Er gründet seine Vermuthung auf den Umstand, dass man, zufolge seiner Erfahrung, bei dieser Art Analysen immer 5 bis 6 Milligrammen Wasser mehr erhalte, als aus dem Wasserstoffgehalte

*) Ann. der Pharmac. XXIII, 12.

in dem Versuche hergeleitet werden müsse, und da in Zeise's Versuchen der Wasserstoffgehalt um $^{5}/_{10000}$ vom Gewicht des Salzes zu geringe ausgefallen, so könne angenommen werden, dass der richtige Wasserstoffgehalt nicht 1,0758, sondern 0,809 gewesen sei. Bei einer flüchtigen Betrachtung sieht dies ganz annehmbar aus, ist aber bei einer näheren Kritik nicht haltbar. Der Unterschied zwischen Liebig's berechneten und Zeise's gefundenen Wassergehalt ist 0,2618 Procent vom Gewicht des Salzes. Zeise verbrannte 2,052 Grammen Salz, die dann einen Ueberschuss von erhaltenem Wasser nicht von 5 Milligrammen, sondern von fast 5 Centigrammen voraussetzen, und ein solcher ist bei einer einigermaassen gut angestellten Analyse unmöglich.

Nach Liebig's Ansicht würde das Salz $C^4H^6 + Cl$ und eine bis dahin unbekannte Platinverbindung von Pt^2Cl enthalten; aber ohne eine solche anzunehmen, deren Existenz nicht bewiesen ist, würde die Verbindung für Acetylplatinchlorür angesehen werden können. Das Acetyl ist ein elektronegatives Radical, und es wäre wohl für wahrscheinlich zu halten, dass ein solches sich vorzugsweise mit dem Platin verbinde; aber diese Ansicht hat zwei Umstände gegen sich, nemlich 1) würde das Platinchlorür kein Doppelatom von dem Radical enthalten, sondern nur C^2H^3, was nicht wahrscheinlich ist, und 2) ist es nach dieser Ansicht besonders schwer zu erklären, wie bei der Bildung des Salzes die beiden Atome Wasserstoff aus C^4H^8 weggenommen worden wären, wenn die beiden Atome Chlor, die das Chlorür verliert, nicht nur Salzsäure hervorbringen,

sondern ausserdem, nach Zeise's bestimmten Versuchen, auch Aldehyd und essigsaures Aethyloxyd, und sie sich also auf Kosten von zerstörtem Alkohol, der keine Bestandtheile an das Salz abgeben konnte, in Salzsäure verwandelt haben.

Inzwischen ist Liebig's Abhandlung hierüber von grossem Interesse, und ich habe daraus schon im Vorhergehenden an mehreren Stellen verschiedene wichtige Facta angeführt, z. B. die Bildung von Aethyloxydkali, die Verbindung des Alkohols mit Kalkerde, so wie ein neues Platinsalz. Dies letztgenannte, S. 199, hält er für dasselbe, welches mit Acetylchlorür verbunden in Zeise's brennbaren Salzen enthalten sein würde. Es ist jedoch offenbar, dass, wenn diese Ansicht richtig wäre, worüber so lange kein Urtheil gefällt werden kann, als die Natur dieses Salzes ganz unbekannt ist, das neue Chlorür gleichwohl mit Elaylchlorür verbunden in diesen Salzen enthalten sein kann.

Saure Gährung. Theorie der sauren Gährung.

Liebig*) hat über die Essiggährung eine sehr aufklärende Untersuchung mitgetheilt, die nicht nur von grosser theoretischer Wichtigkeit ist, sondern auch wichtige Vorschriften für die Essigfabrikation gibt. Das allgemeine Resultat davon ist, dass, wenn sich der Alkohol auf Kosten der Luft zu Essigsäure oxydirt, er sich nicht auf ein Mal in dieselbe verwandelt, sondern alle dieselben gradweise geschehenden Wasserstoffverluste durchgeht, welche bei der Zerstörung durch Chlor und andere Oxydations-Methoden bekannt sind. Zuerst wird Aldehyd gebildet, darauf dieser zu acetyliger Säure oxydirt und am Ende diese zu was-

*) Annal. der Pharmacie, XXI, 113.

serhaltiger Essigsäure. Dabei geht die Verwandlung des Alkohols in Aldehyd nicht erst gänzlich vor, sondern auf einmal erfolgen gleichzeitig die Oxydation des neugebildeten Aldehyds und die Veränderung des noch unveränderten Alkohols in Aldehyd. Wenn dann der Zutritt von Sauerstoff zu sparsam ist, so findet die in den Essigbrauereien sehr gewöhnliche nachtheilige Erscheinung statt, dass, nachdem die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist, sie nicht mehr sauer wird und der meiste Alkohol daraus verschwindet, indem er zu Aldehyd oxydirt und dieser allmälig mit der warmen, fast sauerstofffreien Luft weggeführt wird. Destillirt man nun von einer Probe des Essigs, z. B. von 4 Pfund oder 2 Maass, in einer gläsernen Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, ungefähr $1/16$ Maass ab, so ist dies eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die man auf einen grösseren oder geringeren Gehalt an Aldehyd auf die Weise prüft, dass man ein Wenig davon in einem gewöhnlichen Probirrohr mit ein wenig Kalihydrat mischt und gelinde erhitzt. Hierbei wird Aldehydharz gebildet, welches die Flüssigkeit färbt und zwar nach den ungleichen Mengen von gelb bis dunkelbraun. Dies beweist dann, dass der Luftwechsel zu schwach ist und verstärkt werden muss.

Säure im Sauerkraut.

Liebig*) hat ferner dargethan, dass die Säure, welche sich im Sauerkraut bildet, nicht Essigsäure, sondern Milchsäure ist. Er hat sie daraus abgeschieden, milchsaure Salze damit dargestellt, und

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 13.

sie zum Ueberfluss von einem seiner Schüler durch Verbrennung analysiren lassen.

Ueber die sogenannte Lampensäure sind Versuche angestellt worden von A. Connel*), Leroy**), Mertens***) und Böttger†). Von diesen sind fast nur die von Connel mit einer solchen Genauigkeit angestellt, dass sie zu bestimmten Resultaten führen. Er hat die Frage untersucht, ist die Lampensäure acetylige Säure? Bekanntlich hielt Liebig bei der Entdeckung der letzteren (Jahresb. 1837, S. 315) es für wahrscheinlich, dass die Lampensäure acetylige Säure sei. In diesem Fall reducirt sie Silbersalze und liefert essigsaures Silberoxyd, ohne alle Entwickelung von Kohlensäuregas. Connel hatte vorher dargethan, dass die Lampensäure ein Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure enthalte, verunreinigt mit ätherartigen Producten, und seine neuen Versuche bestätigen jene älteren. Die Reduction von Silber- und Quecksilber-Salzen wird stets von Kohlensäuregas-Entwickelung begleitet, aber er fand immer essigsaures Silberoxyd zugleich gebildet, und es bleibt daher noch die Frage zu beantworten übrig, ob diese Essigsäure von Anfang an als solche vorhanden gewesen oder ob sie ihre Entstehung der acetyligen Säure verdankt. Beides kann wahrscheinlich sein. Mertens erhielt aus der unvollständigen Verbrennung des Alkohols neutrale, ätherartige Producte, Böttger Lampensäure.

*) L. and. E. Phil. Mag. XI, 175.

**) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 583.

***) Journ. de Ch. Méd. 2de Ser. III, 337.

†) Journ. für pract. Chemie, XII, 232.

fast nur Wasser. Aus Aether bekam Mertens ein Gemisch von Aldehyd und Essigsäure, und Böttger aus Aether, Salpeteräther und Essigäther ungleich beschaffene saure Producte, deren Säure er nicht genauer bestimmte. Leroy erhielt eine ölartige flüssige Säure von 1,13 specif. Gewicht, von der Mertens glaubt, dass sie ein Gemisch von Weinöl und Essigsäure gewesen sei.

So lange der Versuch so angestellt wird, dass es vom Zufall abhängt, in welcher Quantität die Dämpfe des brennbaren Körpers mit atmosphärischer Luft gemischt sind, können alle möglichen Producte durch die Oxydation des Alkohols, von einem Gemisch von Aldehyd und Wasser an bis zu einem Gemisch von Kohlensäure und Wasser, erhalten werden und Niemand wird gleiche Resultate bekommen. Diese Versuche müssen so angestellt werden, dass zusammengewickelter Platindraht in einer tubulirten Retorte mit Vorlage über Alkohol oder Aether glüht, während dem mittelst eines passenden Saugapparats durch den Tubulus der Retorte Luft bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit eingesogen wird, mit Hülfe eines zweckmässigen Rohrs, dessen innere Oeffnung durch die Flüssigkeit abgesperrt ist, wobei der Saugapparat die Luft aus dem Tubulus der mit Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage saugt. Dann kann man die Schnelligkeit des Luftstroms reguliren und die Verschiedenartigkeit der Producte untersuchen, nach ungleich grossem Zutritt der Luft, und man kann auf diese Weise alles aufsammeln, was durch die Verbrennung hervorgebracht wird, da man das Gas aus der Vorlage durch Alkali, Kalkwasser, Schwefelsäure, u.s.w.,

leiten kann. Nur auf diese Weise kann man zu einer einigermaassen sicheren Kenntniss über diese Körper gelangen, die schwerlich von denen verschieden sein können, welche durch partielle Oxydation des Alkohols auf andere Weise hervorgebracht werden *).

Producte der trocknen Destillation. 1. Destillations-Producte von Holz. Holzalkohol.

A. Connel **) hat den Holzalkohol dem zersetzenden Einfluss der Ausladung der elektrischen Säule, nachdem er ihn durch kleine Zusätze von aufgelösten Substanzen leitender gemacht hatte, unterworfen. Uebrigens hat er aus diesen Versuchen ganz dieselben Schlussfolgerungen gezogen, welche er aus einer gleichen Behandlung des Weinalkohols aufgestellt hat (Jahresb. 1837, S. 295).

Löwig ***) hat den Einfluss von Kalium auf wasserfreien Holzalkohol untersucht und hat gefunden, dass er von ganz gleicher Art wie der von Kalium auf Weinalkohol ist. Der Holzalkohol erhitzt sich und geräth ins Kochen, aber es entwickelt sich kein Wasserstoffgas. Die Auflösung muss in einem Kolben mit langem und gut abgekühltem Halse geschehen, um nicht zuviel Holzalkohol zu verlieren. Wenn das Kalium nicht mehr darauf einwirkt, erkaltet die Masse, und ist dann syrupdick. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich daraus ein gelblicher, ölartiger Kör-

---

*) Ed. N. Phil. Journ. XXIV, 198.

**) In der grössten Menge bildet sich der unerträglich riechende, besonders die Augen heftig angreifende, flüchtige Körper, wenn man Platin- oder Iridium-Pulver oder eine glühende Kohle auf einem Löffel oder in einem Drathkörbchen liegend, über der Oberfläche von Aether glühen lässt. W.

***) Poggend. Ann. XLII, 404.

per ab, der auf der alkoholischen Lösung schwimmt. Dieser hat einen pfeffermünzartigen Geschmack und Geruch, und kocht bei + 100°, aber der Kochpunkt stieg während der Destillation bis auf + 200°. Durch Anwendung von ungelöschtem Kalk, über welchen man ihn destillirt, bekommt man ihn farblos.

Der flüchtigere Theil des neugebildeten Körpers war anders zusammengesetzt, als der weniger flüchtige Theil. Aber beide stimmten darin überein, dass sie Sauerstoff enthielten und ein Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff hatten. Folgende sind die analytischen Resultate:

	Der flüchtigere Theil	Der weniger flüchtige Theil
Kohlenstoff	66,638	80,940
Wasserstoff	10,227	10,270
Sauerstoff	23,135	8,790.

Nach Löwig's eigner Berechnung ist der erstere $= C^{10}H^{20}O^5$ und der letztere $C^8H^{12}O$. Löwig nimmt vermutblich an, dass eine Abweichung zwischen dem gefundenen Kohlenstoffgehalt und dem berechneten von $2\frac{1}{2}$ bis 5 Procent vom Gewicht des analysirten Körpers nur ein Beobachtungsfehler sei. Dann nimmt er für diese den Maasstab sehr liberal an. In Rücksicht auf die gegebenen Formeln möchte wohl jeder Leser noch eine und die andere Frage aufwerfen: z. B. wenn der Holzalkohol $C^2H^8O^2$ ist und er durch Oxydation des Kaliums, ohne Entwickelung von Wasserstoffgas, Sauerstoff verliert, so kann man wohl die Möglichkeit einsehen, dass C^2H^8O, oder $C^4H^{16}O$ entstehen können; aber wie durch Reduction mit Kalium aus einem Oxyd, worin nur 2 Atome Sauerstoff angenommen werden, ein anderes entsteht,

welches 3 Atome Sauerstoff enthält, und wie von einem Radical, in welchem sich die Anzahl der Kohlenstoffatome zu der der Wasserstoffatome = 2 : 8 verhält, andere Radicale entstehen, in welchen der Kohlenstoff sich zu dem Wasserstoff verhält, wie 2 : 4 und 2 : 3, ohne dass Wasserstoff frei wird, muss Löwig noch erklären.

Schwefelsaures Methyloxyd.

Regnault*) hat gezeigt, dass, wenn Methyloxydgas bis zur Sättigung von wasserfreier Schwefelsäure aufgesogen wird, man neutrales schwefelsaures Methyloxyd bekommt. Dieser Umstand, welcher im Ganzen ziemlich natürlich scheint, ist jedoch aus dem Grunde merkwürdig, weil er darlegt, dass die Ursache, warum die ätherartigen Oxyde sich nicht direct mit Säure zu neutralen Verbindungen vereinigen, in der Gegenwart von Wasser liegt, welches sie von der Säure nicht zu scheiden vermögen und wovon sie auch in der Wärme bisweilen ausgetrieben werden.

Holzäther, kohlensaures Methyloxyd.

Dumas**) und Peligot haben gefunden, dass, wenn man wasserfreie Baryterde in Holzalkohol auflöst und Kohlensäuregas in die Lösung leitet, besonders wenn die Flüssigkeit warm ist, ein weisses, schuppiges, perlmutterglänzendes, an der Luft unveränderliches und in Wasser lösliches Salz niederfällt, welches aus 1 Atom kohlensaurer Baryterde und 1 Atom kohlensaurem Methyloxyd besteht.

Schwefelsaures und oxalsaures Methyloxyd mit Kalihydrat.

Löwig***) hat schwefelsaures und oxalsaures

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 106.

**) Comptes rendus hebdomadaires de l'Acad. des Sc. 1837, № 12.

***) Poggend. Ann. XLII, 409.

Methyloxyd mit Kalihydrat destillirt und hat gefunden, dass nicht Holzalkohol, sondern eine von demselben ganz verschiedene, ätherische Flüssigkeit von angenehmem, süssem Geschmack erhalten wird, die durch Rectification leicht gereinigt wird. — Löwig scheint nicht darauf bedacht gewesen zu sein, dass die Analyse dieser Flüssigkeit von besonderem Gewicht hätte sein können, er fügt nur hinzu, dass sie sich zum Holzalkohol verhalte, wie schwefelsäurehaltiges Weinöl zum Weinalkohol. Die mit oxalsaurem Methyloxyd erhaltene Flüssigkeit würde also, wörtlich genommen, Schwefelsäure enthalten. Vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung aus $C^2H^6O\dot{C} + C^2H^4\ddot{C}$ entdeckt.

Methyloxyd mit fetten Säuren.

Lassaigne*) hat gefunden, dass die Talgsäure, mit 2 Theilen Holzalkohol und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt und 10 bis 25 Minuten lang gekocht, in talgsaures Methyloxyd verwandelt wird. Dies ist nach dem Waschen und Reinigen krystallinisch, halb durchscheinend und gelblich. Es schmilzt bei $+43^0$, ist leichter als Wasser, neutral, iu Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus. Alkali entwickelt daraus Alkohol.

Laurent**) hat margarinsaures, elaïdinsaures und ölsaures Methyloxyd durch Kochen dieser Säuren mit Holzalkohol und Salzsäure dargestellt und analysirt.

Das *margarinsaure Methyloxyd* gleicht vollkommen dem margarinsauren Aethyloxyd.

---

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 371.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 294.

Das *elaïdinsaure Methyloxyd* ist flüssig, und bei + 18° von 0,872 specif. Gewicht. Laurent hat es nicht genauer beschrieben, aber wohl die Analyse desselben mitgetheilt. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,51	37	76,90
Wasserstoff	12,40	72	12,22
Sauerstoff	11,09	4	10,88.

Es besteht aus:

1 Atom Elaïdinsäure . .	$= 35C + 66H + 3O$
1 Atom Methyloxyd . . .	$= 2C + 6H + O$
1 At. elaïdinsaures Methyloxyd	$= 37C + 72H + 4O.$

Das *ölsaure*, d. h. *unterelaïdinsaure Methyloxyd* wird wie die vorhergehenden dargestellt und ist der Aethyloxydverbindung ganz ähnlich. Sein specif. Gewicht ist 0,879 bei + 18°. Von salpetersaurem Quecksilber wird es in elaïdinsaures Methyloxyd verwandelt.

Chlorcyan-Methyloxyd.

Aimé *) hat gefunden, dass, wenn man eine Lösung von Quecksilbercyanid in Holzalkohol mit Chlor behandelt, wie bereits S. 424 angegeben wurde, durch Destillation dann eine Flüssigkeit erhalten werden kann, die 1,25 specif. Gewicht hat, unter + 50° kocht und aus 1 Atom Methyloxyd und 1 Atom Chlorcyan besteht. Sie wird zersetzt durch Ammoniak sogleich und durch Wasser nach einigen Tagen.

Korksaures Methyloxyd.

Laurent **) hat auf die Art, wie S. 423 beim korksauren Aethyloxyd angeführt ist, korksaures Methyloxyd hervorgebracht. Im Ansehen und in

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 222.
**) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 162.

seinen Eigenschaften gleicht es jenem vollkommen und hat bei + 18° ein specif. Gewicht von 1,014. Seine Zusammensetzung fand er entsprechend der Formel $^{2}_{6}\dot{M} + ^{8}_{12}\ddot{S}u$.

Methyloxyd mit Cyansäure.

Richardson *) hat angegeben, dass, wenn Cyanursäure der trocknen Destillation unterworfen und die Dämpfe der wasserhaltigen Cyansäure, die dabei gebildet werden, in Holzalkohol verdichtet werden, nach einer Weile daraus schöne, dünne, weisse Krystalle anschiessen. Diese Krystalle sind in Wasser, Weinalkohol und Holzalkohol löslich; die Lösung ist neutral. Bei der trocknen Destillation werden sie theilweise zersetzt und lassen Cyanursäure zurück. Mit Kali liefern sie beim Kochen Holzalkohol. Sie bestehen aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,634	6	30,830
Wasserstoff	5,113	12	5,033
Stickstoff	23,650	4	23,801
Sauerstoff	40,603	6	40,336.

Richardson hält es für wahrscheinlich, dass die Bestandtheile zu $2\dot{C}y + C^2H^6O + 3\dot{H}$, oder zu zweifach cyansaurem Methyloxyd mit 3 Atomen Wasser, zusammengepaart seien. Dies stimmt vollkommen mit der Zusammensetzung überein, aber nicht mit den chemischen Eigenschaften. Zufolge der Formel müsste die Verbindung sauer sein und Doppelsalze geben können. Sie enthält ausserdem 3 Atome Wasser, anstatt 1 Atom, was jedoch erklärlich wäre, wenn die 2 Atome Was-

*) Ann. der Pharmac. XXIII, 138.

ser abgeschieden werden könnten, aber dies findet nicht statt. Wahrscheinlich ist also dieser Körper nicht das, was Richardson's Formel ausdrückt. Was er ist, ist schwer zu sagen. Er kann bestehen aus 1 Atom cyansaurem Methyloxyd verbunden mit einem anderen Körper, der aus $CN^2H^6O^4$ besteht, und welcher sich hier mit dem cyansauren Methyloxyd verbindet, gleichwie das Chlorkohlenoxyd oder Oxamid mit kohlensaurem oder oxalsaurem Aethyloxyd. Dies stimmt wenigstens mit seiner Eigenschaft, neutral zu sein, überein.

Methylcyanür mit Salzen.

Gregory*) hat gefunden, dass, wenn gewöhnliches Cyaneisenkalium und schwefelsaures Methyloxyd-Kali in concentrirten Lösungen vermischt und bis zum Krystallisationshäutchen verdunstet werden, daraus ein gelb gefärbtes Salz anschiesst, welches dem Cyaneisenkalium ganz ähnlich ist, und 13,5 Procent Krystallwasser enthält. Es ist in Alkohol unlöslich. Dieses Salz hat eine sehr merkwürdige Zusammensetzung, die durch die Formel $(KCy + {}^{2}_{6}MCy) + 3\,(KCy + FeCy) + 8\dot{H}$ ausgedrückt werden kann.

Die Mutterlauge ist alkalisch. Kochender Alkohol zieht aus ihrem eingetrockneten Rückstand ein Salz, welches aus ${}^{2}_{6}MCy + 3\dot{K}\ddot{S}^2 + {}^{2}_{6}\dot{M}$ besteht. Das Salz im letzteren Gliede kann betrachtet werden, als habe es zur Basis ${}^{2}_{6}M + 3\dot{K}$, verbunden mit einer Quantität Schwefelsäure, deren Sauerstoff $1\frac{1}{2}$ Mal so viel beträgt, wie der der Basis. Beim Vermischen von 3 Atomen Kaliumcyanür

*) Annalen der Pharmacie, XXII, 69.

mit 3 Atomen schwefelsaurem Methyloxyd-Kali entsteht 1 Atom von jedem der beschriebenen Salze, während 2 Atome Kali frei werden.

Pyroxanthin. Der rohe Holzspiritus, so wie er bei der Essig-Bereitung durch trockne Destillation von Holz erhalten wird, ist gelb. Bei der Rectification ist das zuerst Uebergehende am gelbsten. Diese gelbe Farbe ist von einem eigenthümlichen färbenden Stoff abhängig, der durch Kalkerdehydrat abgeschieden werden kann. Er ist in der von Pasch zu Stockholm angelegten Fabrik in Menge erhalten worden. Pasch hat mir denselben gezeigt, so wie auch seine Eigenschaft, sich in Gestalt eines gelben Gases zu verflüchtigen; aber er hat die Untersuchung desselben nicht weiter verfolgt. Seinerseits hat ihn auch Scanlan entdeckt in einer ihm angehörigen ähnlichen Fabrik. Er gab eine unvollständige Beschreibung davon und nannte ihn *Eblanin*, von Eblana, dem lateinischen Namen von Dublin, wo seine Fabrik belegen ist. Darauf ist er von Gregory *) richtig dargestellt und untersucht worden; und dieser hat ihn *Pyroxanthin* genannt.

Zu seiner Abscheidung gibt er folgende Vorschrift: Von dem rohen Holzspiritus werden 15 Procent abdestillirt, das erhaltene saure, gelbe Destillat wird so genau wie möglich mit Kalkerdehydrat gesättigt, und der Holzspiritus davon abdestillirt, welcher nun farblos übergeht. Der Rückstand in der Retorte enthält Kalkerdehydrat, essigsaure Kalkerde, so wie Resinat und Pyroxanthat von Kalkerde. Man behandelt ihn mit Salz-

*) Annal. der Pharmac. XXI, 143.

säure, die Essigsäure und Kalkerde auszieht. Das Zurückbleibende wird mit wenig Alkohol nach einander ausgekocht. Zuerst wird Brandharz aufgelöst, darauf etwas Harz und Pyroxanthin, und am Ende, wenn die Lösung nicht mehr braun sondern gelb ist, nur Pyroxanthin. Dann wird der ganze Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Durch fractionirte Destillation bekommt man noch mehr Krystalle.

Es krystallisirt in gelben Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, woraus es krystallisirt. In offener Luft verflüchtigt es sich bei $+134^{0}$ und setzt sich darauf in Krystallen ab, bei $+144^{0}$ schmilzt es und erstarrt wieder krystallinisch; im verschlossenen Raum wird es bei trockner Destillation theilweise zersetzt. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es mit schön purpurrother Farbe auf, es kann sogleich darauf mit Wasser wieder unverändert ausgefällt werden, aber nach einer Weile ist es schon zersetzt und fällt dann schwarzbraun nieder. Mit concentrirter Salpetersäure verbindet es sich unzersetzt und fällt daraus durch Wasser, wie es scheint, in Gestalt einer Pyroxanthin-Salpetersäure nieder. Mit Chlor bildet es Salzsäure und einen harzartigen Körper. Alkalien greifen es nicht an. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,736	21	75,79
Wasserstoff	5,283	18	5,30
Sauerstoff	18,981	4	18,91

Die Zusammensetzung konnte noch nicht durch die Analyse einer festen Verbindung constatirt werden.

Producte der Destillation des Theers.

Laurent *) hat einige Producte der trocknen Destillation entdeckt und analysirt. Bekanntlich erhält man bei der trocknen Destillation, besonders von harzartigen Stoffen, als letztes Product ein gelbes Sublimat, welches sich im Retortenhalse ansetzt. Dieses gelbe Sublimat hat **Laurent** aus Theer auf folgende Weise dargestellt: Er destillirte den Theer, bis 4/5 davon übergegangen waren, brachte den Rückstand in eine kleinere Retorte und setzte die Destillation fort, während er die Vorlage im Anfang der Operation wechselte, um das zuerst übergehende Oel, welches nichts absetzte, abzuscheiden, und nur das darauf folgende, Krystallschuppen absetzende auffing. Die Destillation erforderte eine steigende Hitze, so dass die Retorte am Ende zwischen glühende Kohlen gebracht wurde. In dem Retortenhalse und in einem Theil des Halses der Vorlage setzte sich eine röthliche Masse ab. Der Retortenhals wurde abgeschnitten und inwendig mit ein wenig Aether befeuchtet, wodurch die Masse sich ablöste und mit einem steifen Eisendraht abgestossen werden konnte. Sie wurde nun in einem Mörser mit Aether gerieben und dann damit ausgekocht, wobei der Aether den rothen Farbstoff, ein zähes Oel und einen anderen krystallinischen Stoff wegnahm, und den gelben Stoff rein gelb gefärbt und pulverförmig zurückliess. Er hat ihn *Chrysène* genannt.

Chrysène.

Er ist schön gelb ohne einen Stich in's Rothe oder Grüne, krystallinisch pulverförmig, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt zwischen $+230^0$

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 136.

und + 235° und erstarrt dann zu einer aus platten Nadeln zusammengewebten Masse von etwas dunkler gelben Farbe. Bei höherer Temperatur kann er unter Zurücklassung von wenig Kohle sublimirt werden. Auf glühenden Kohlen entzündet er sich und verbrennt. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, beinahe unlöslich in Aether. Kochendes Terpenthinöl löst etwas mehr auf und setzt es beim Erkalten in gelben krystallinischen Flocken wieder ab. Brom entwickelt daraus Bromwasserstoffsäure und lässt einen braunen, bromhaltigen Körper zurück, der bei der trocknen Destillation zerstört wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte rothbraun mit violetten Stellen, aber in der Wärme mit schön dunkelgrüner Farbe aufgelöst. Die Säure färbt sich durch sehr wenig Chrysèn. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	94,83	3	94,25
Wasserstoff	5,18	2	5,30

Laurent macht darauf aufmerksam, dass die Eigenschaften des Chrysèns verschieden seien von denen des entsprechenden gelben Sublimats, welches bei der trocknen Destillation des Bernsteins erhalten wird, indem dieses zwischen + 80 und + 100° schmilzt und bei + 100° anfängt zu sublimiren.

Wird das Chrysèn kochend mit Salpetersäure behandelt, so entwickeln sich rothe Dämpfe, es schwillt auf und wird roth; hat man die Einwirkung der Säure sich vollenden lassen, so bleibt ein rother, theils etwas zusammenhängender Stoff zurück, der schwerer als die Säure ist. Die

Säure ist rothgelb gefärbt und lässt, mit Wasser vermischt, ein wenig gelbes Pulver fallen. Nach dem Abgiessen der Säure wird der Rückstand durch Auskochen mit Alkohol von aller zurückgehaltenen freien Säure befreit, worauf der ausgekochte Stoff nach dem Trocknen wie Quecksilberoxyd aussieht. Er ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit brauner Farbe. Kalihydrat in Alkohol löst ihn mit brauner Farbe und Säure fällt daraus braune Flocken. Auf glühenden Kohlen brennt er mit schwacher Detonation ab, wobei er gelbe und rothe Dämpfe erzeugt. In einem verschlossenen Rohr erhitzt, schmilzt er anfänglich, bläht sich dann auf und brennt, unter Hervorbringung eines dicken, braunen Rauchs, mit einer Art Explosion ab. Er besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,31	12	59,8
Wasserstoff	2,33	6	2,4
Stickstoff	11,66	2	11,7
Sauerstoff	26,70	4	26,1

Er besteht also aus:

1 At. eines organischen Oxyds . . . . . $= 12C + 6H + O$

1 At. salpetriger Säure $= 2N + 3O$

$= 12C + 6H + 2N + 4O$.

Laurent nennt ihn *Nitrite de chrysénase*. Wir thun vielleicht besser, ihn unbenannt zu lassen, als uns dieser Nomenklatur zu bedienen. Der Name muss natürlicher Weise von einem passenden Namen für das Radical von dem Oxyd ab-

geleitet worden, welchen zu geben vielleicht noch zu frühzeitig ist.

Der Alkohol, womit das vorhergehende Nitrat ausgekocht worden ist, lässt beim Vermischen mit Wasser ein gelbes Pulver fallen, welches ein analoges aber noch nicht untersuchtes Nitrit ist.

Idrialin mit Salpetersäure.

Auf den Grund, dass das Idrialin aus einer gleichen relativen Anzahl von Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, versuchte Laurent, auch dieses mit Salpetersäure zu behandeln. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure gab es ein ganz ähnliches rothes Pulver, das, auf dieselbe Weise gereinigt, sich in Betreff seiner Eigenschaften dem eben beschriebenen ganz gleich verhielt; aber es hat eine davon verschiedene Zusammensetzung, nemlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	64,145	15	64,50
Wasserstoff	2,995	8	2,82
Stickstoff	10,500	2	9,98
Sauerstoff	22,360	4	22,70.

Es besteht also aus:

1 At. eines organischen Oxyds . . . . $= 15C + 8H + O$

1 At. salpetriger Säure $= + 2N + 3O$

$= 15C + 8H + 2N + 4O.$

Pyrèn.

Bei der Bereitung des Chrysèns wurde bemerkt, dass dabei ein Liquidum übergegangen sei, welches Krystallschuppen absetze. Diese Schuppen sind ein von Laurent entdeckter Körper, den er *Pyrèn* nennt. Um ihn abzuscheiden, vermischt man den, zum Waschen des Chrysèns angewandten Aether, welcher daraus ein wenig Pyrèn ausgezogen hat, mit diesem dicken und mit Schuppen

untermengten Destillat, schüttelt das Gemisch um und stellt es dann in Eis, wobei gelbliche Blätter abgeschieden werden. Die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen gibt, gelinde verdunstet und abgekühlt, noch etwas mehr davon. Die Schuppen werden auf ein Filtrum gelegt, das Filtrum auf Löschpapier gebracht, dieses so oft erneuert, als es noch Oel einsaugt, und in einer Presse zwischen Löschpapier stark ausgepresst. Darauf werden die Schuppen destillirt und, wenn 5/6 davon übergegangen sind, das Destillat zuerst mit ein wenig Aether gewaschen, welcher Oel auszieht, und in kochendem Alkohol aufgelöst, aus dem sie beim Erkalten anschiessen. Das Angeschossene ist Pyrèn, ein wenig gelblich von einem Rückhalt von Chrysèn. Getrocknet gleicht es dem Talkpulver. Unter dem Microscop zeigt es sich in rhomboïdalen Tafeln angeschossen. Es schmilzt zwischen $+170^{0}$ und $+180^{0}$, und erstarrt darauf zu einer krystallinischen, lamellösen Masse. Es kann unverändert überdestillirt werden, sublimirt aber pulverförmig. Auf glühenden Kohlen gibt es einen Rauch ohne Geruch. Es ist dem Paranaphtalin sehr ähnlich und hat damit eine gleiche Zusammensetzung, nemlich $C^{5}H^{4}$, d. h. gleiche Zusammensetzung auch mit dem Naphtalin.

Es ist jedoch nicht Paranaphtalin, denn es liefert mit Salpetersäure ganz andere Producte.

Wenn das Pyrèn mit Salpetersäure behandelt wird, so zersetzen sie sich einander sehr schnell und das neue Product schwimmt wie ein dickes rothbraunes Oel obenauf, welches, nach dem Abgiessen der Säure, mit Wasser gewaschen, mit

Alkohol ausgekocht und dann getrocknet wird. Es gleicht nun dem Gummigutt, ist aber röther und so leicht schmelzbar, dass es in kochendem Alkohol fliesst, es ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen und auf glühenden Kohlen verhält es sich den vorhergehenden Nitriten gleich. Von Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,25	15	64,20
Wasserstoff	3,49	10	3,49
Stickstoff	9,34	2	9,80
Sauerstoff	21,76	4	22,51.

Es ist also zusammengesetzt aus:

1 At. eines organischen Oxyds . . . . $= 15C + 10H \quad + O$

1 At. salpetriger Säure $= \quad + 2N + 3O$

$= 15C + 10H + 2N + 4O.$

Laurent nennt es *Nitrite de Phyrènase*. Nach seinen älteren Versuchen gibt das Paranaphtalin mit Salpetersäure nicht Nitrit, sondern ein Oxyd, welches aus $C^{15}H^{4} + O$ besteht.

Laurent*) hat die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 348, angeführte Acide chlorophénisique mit stark concentrirter Salpetersäure behandelt. Die Einwirkung war sehr heftig, die Masse bläh'te sich auf und wurde röthlich. Die Säure wurde darüber mehrere Male nach einander cohobirt; am Ende war die Masse krystallinisch und aus der erkalteten Säure setzten sich noch mehr Krystalle ab. Dann wurde die Säure Chlorophenyl.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 316.

mit Wasser abgewaschen und der Rückstand mit Alkohol umkrystallisirt. Diese Substanz nennt er Chlorophenyl.

Es krystallisirt in unregelmässigen Schuppen, hat keinen Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, schmilzt leicht und sublimirt in glänzenden Schuppen, die jedoch gelb werden. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,2	8	37,3
Wasserstoff	1,9	6	2,2
Sauerstoff	6,6	1	6,3
Chlor . .	54,3	4	45,2 *).

Laurent gibt dafür die Formel $C^8H^4Cl^4+H^2O$. Offenbar ist es die Verbindung von einem Chlorür mit einem Oxyd. Da aber beide nicht auf demselben Sättigungsgrade sind oder das supponirte Radical nicht so getheilt werden kann, dass $\frac{1}{3}$ dem Sauerstoff und $\frac{2}{3}$ dem Chlor angehört, so sieht es jedoch aus, als bestände die Verbindung vielmehr aus

1 Atom eines Oxyds $= 6C + 6H + O$
2 Atomen Kohlenchlorür $= 2C \qquad + 4Cl$
1 At. der Verbindung $= 8C + 6H + O + 4Cl$.

Naphtalinschwefelsäure.

Im letzten Jahresberichte, S. 296, führte ich einige Versuche an über die Beschaffenheit der Säuren, welche von Schwefelsäure und einer organischen Substanz ausgemacht werden, und bezeichnete die Naphtalinschwefelsäure als einen entscheidenden Beweis, dass in den Säuren, aus welchen eine Basis den organischen Körper nicht abscheidet, und mit welchen die Basis ein neutrales

*) K. Vet.-Acad. Handl. 1837, p. 113.

Salz liefert mit der Quantität von Säure die 2 Atome Schwefel enthält, dieser Schwefel in Gestalt von Unterschwefelsäure enthalten sei. Eine spätere Fortsetzung dieser Versuche hat jedoch gezeigt, dass, wenn auch diese Schlussfolgerung richtig sein kann, die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure doch keinen entscheidenden Beweis dafür abgibt, wie ich nun zeigen werde.

Wenn so lange Naphtalin in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, als diese noch bei + 100° etwas aufnehmen kann, und das Naphtalin darauf mit Wasser abgeschieden, wohl ausgewaschen und mit Wasser destillirt wird, so geht es mit den Wasserdämpfen sehr leicht über, und lässt in dem Wasser der Retorte einen neugebildeten Körper zurück. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure bekommt man weniger davon, mit wasserfreier mehr. Im letzteren Fall bleiben mit dem Wasser zwei verschiedene Körper zurück, wovon der eine um so viel schwerlöslicher in Alkohol und Aether ist, dass sie durch Behandlung mit Alkohol getrennt werden können. Der leichtlöslichere ist es, welcher in beiden Fällen hervorgebracht wird. Diesen habe ich *Sulfonaphtalin* genannt. Bei freiwilliger Verdunstung schiesst es in Krystallen an, die warzenartige Gruppen bilden, unter + 80° schmelzen, sich nicht in Wasser lösen, völlig neutral sind und von kaustischem Kali beim Kochen nicht angegriffen werden. Von Königswasser wird es äusserst schwierig zersetzt, indem es sich erst nach mehrtägiger kochender Digestion darin auflöst, woraus es durch Wasser ausgefällt wird, und wobei der sonderbare und gewiss ganz unerwartete Umstand stattfindet, dass die filtrirte

Flüssigkeit mit Chlorbarium nicht die geringste Spur von schwefelsaurer Baryterde liefert. Der Niederschlag ist ein harzartiger Körper, der in Alkohol und dem grösseren Theil nach in kaustischen Ammoniak mit brauner Farbe löslich ist. Diese Lösung kann verdunstet werden, ohne dass der Rückstand das Ammoniak so verliert, dass er sich nicht wieder in Wasser, mit einem unbedeutenden Rückstand, auflöste. Dieser mit Ammoniak verbundene Körper enthält also noch Schwefel, und das Königswasser hat seine oxydirende Wirkung auf das Naphtalin ausgeübt. Dieser Umstand verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker, weil er zeigt, dass man nicht in allen Fällen darauf rechnen könne, dass Königswasser den Schwefel in Körpern von dieser Beschaffenheit in Schwefelsäure verwandelt. — Nur durch Verbrennung konnte der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden. — Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,974	20	75,317
Wasserstoff	4,879	16	4,919
Schwefel	10,000	1	9,811
Sauerstoff	10,147	2	9,883.

Er besteht also aus:

2 Atomen Naphtalin	=	20C + 16H
1 Atom schwefliger Säure	=	+ S + 2O
Sulfonaphtalin	=	20C + 16H + S + 2O.

Wenn 1 Atom Sulfonaphtalin mit 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure verbunden wird, so hat man in der Säure absolut dieselbe Anzahl von einfachen Atomen, als wenn sich 2 Atome Naphtalin mit 1 Atom Unterschwefelsäure verbinden, und es ist unmöglich zu entscheiden, was hier

stattfindet, gleichwie es mit der Benzidschwefelsäure der Fall ist.

Den anderen Körper habe ich *Sulfonaphtalid* genannt. Er ist so schwerlöslich auch in wasserfreiem Alkohol und Aether, dass diese beim Kochen nur sehr wenig davon aufnehmen, welches beim Erkalten in Pulverform wieder niederfällt. Dieser Körper ist schwer schmelzbar und wird erst weit über + 100° flüssig. Bei der trocknen Destillation wird er mit dem Geruch nach schwefliger Säure zersetzt. In einem offenen Géfäss erhitzt, gibt er einen weissen Rauch, aus dem sich Krystalle und eine nicht krystallisirende Substanz absetzen. Diese Krystalle sind nicht mehr derselbe Körper. Von Alkalien wird es nicht angegriffen und zu Königswasser verhält es sich dem vorhergehenden ganz gleich.

Von salpetersaurer Baryterde verflüchtigt es sich, ehe eine Detonation beginnt, eben so grossentheils von einem Gemeng von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron. Mit Kupferoxyd verbrannt gab es

Kohlenstoff	77,146
Wasserstoff	5,131
Schwefel und Sauerstoff	17,723.

Die Verbrennungs-Analyse wurde angestellt, ehe ich darin Schwefel ahnte, weshalb ich in dem Rückstande der Verbrennung keine Schwefelsäure suchte. Nachdem ich die Gegenwart von Schwefel wahrgenommen hatte, verlor ich alles, was ich noch hatte, bei vergeblichen Versuchen, die Quantität des Schwefels genau zu bestimmen. Offenbar sind darin Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben relativen Verhältnissen enthalten, wie in dem

Benzid, nemlich = 12 : 10, und wenn dieser Körper dann Sulfobenzid mit doppelten Benzidquantitäten ist, so besteht er aus:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	24	77,72
Wasserstoff	20	5,19
Schwefel	1	8,52
Sauerstoff	2	8,47.

Ausser der im letzten Jahresberichte erwähnten neuen Naphtalinschwefelsäure habe ich noch eine gefunden, deren Baryterdesalz, wenn Naphtalin mit wasserfreier Schwefelsäure verbunden und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt wird, mit der schwefelsauren Baryterde niederfällt, die schwach rosenroth ist. Durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird sie daraus ausgezogen und aus dieser Lösung setzt sich ihre Natronverbindung durch Concentrirung als eine braune, klebende Masse ab. Diese ist löslich in Wasser und die Säure kann daraus durch im grossen Ueberschuss zugesetzte Salzsäure abgeschieden werden, worauf sie in Flocken niederfällt, die zu einer klebenden, sauren Masse, welche ich *Glutinschwefelsäure* genannt habe, zusammen fliessen. Sie ist mit einem braunen, elektronegativen, harzartigen Stoff vermischt, welcher die Ursache der rothen oder braunen Farbe ist, die das Naphtalin der Schwefelsäure bei der Verbindung ertheilt. Diese Säure ist auch in kleiner Menge in der Mutterlauge enthalten, aus der sich die naphtalinschwefelsauren Barytsalze abgesetzt haben. Ihr Barytsalz und Bleisalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, schmilzt in kochendem und löst sich darin in grösserer Menge auf. Ihr

Kalisalz gibt, mit Kalihydrat geschmolzen, schwefligsaures Kali.

Bei der Verbindung des Naphtalins mit Schwefelsäure werden also sehr viele Substanzen gebildet, nämlich 4 Säuren, die Schwefelsäure enthalten, ein harzartiger, brauner oder röthlicher, mit Basen verbindbarer Stoff, und 2 Verbindungen der Bestandtheile des Naphtalins mit 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff (um nicht geradezu zu sagen mit schwefliger Säure).

Ueber die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure hat Regnault*) ähnliche Versuche angestellt, wie ich. Er glaubt, dass von 2 Atomen Naphtalin, $C^{20}H^{16}$, zwei Atome Wasserstoff weggehen und sich mit 1 Atom Sauerstoff aus 2 Atomen Schwefelsäure verbänden, so dass daraus $C^{20}H^{14}\dddot{S}$ entstände. Ich habe nach dieser Ansicht mit aller Sorgfalt den Wasserstoffgehalt in der naphtalinschwefelsauren Baryterde zu bestimmen gesucht und ihn nicht 14, sondern 16 Atomen entsprechend gefunden, und, berechnet man Regnault's Analysen, so findet man, dass sie nicht 14, sondern 15 Atomen Wasserstoff entsprechen.

Er hat einige von den Salzen dieser Säure genauer untersucht. In Betreff der Löslichkeit des *Barytsalzes* fand er, dass bei +15° 100 Theile Wasser 1,13 und bei dem Siedpunkte 4,76 Theile auflösen. Aber dabei hat er so wohl naphtalinunterschwefelsaure wie naphtinunterschwefelsaure Baryterde mit einander vermischt gehabt.

Von dem *Bleisalz* hat er 2 basische Verbindungen untersucht. Eine in kochendem Wasser

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 87.

lösliche, welche während des Erkaltens in weissen Flocken niederfällt und 2 Atome oder $52\frac{1}{2}$ Procent Bleioxyd enthält, und eine in Wasser ganz unlösliche, welche 4 Atome oder 69 Procent Bleioxyd enthält. Aber dieses Salz gab unter dem Microscop Partikelchen von eingemischtem Bleioxyd zu erkennen. Möglich wäre es, dass es nur 3 Atome Bleioxyd enthalte.

Das *Kupferoxydsalz* schiesst in Schuppen an, die sich kaum ins Grüne ziehen, es enthält Krystallwasser und verwittert.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in glimmerähnlichen Schuppen an, löst sich in 10 Theilen Wasser bei $+ 20^{0}$ auf, und wird beim Kochen nicht zersetzt, wie Faraday angegeben hat.

Die Naphtalinunterschwefelsäure selbst enthält in Krystallform 3 Atome Wasser, sie kann in der Wärme noch mehr verlieren; aber Regnault hat sie nicht wasserfrei erhalten können, wie Faraday angegeben hat, sondern sie fängt an zersetzt zu werden. Dies ist auch mit meiner Erfahrung übereinstimmend.

Verbindungen aus der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin. Dekahexylsuperchlorid.

Unter den im Jahresberichte 1837, S. 348, angeführten Producten der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin befindet sich eins mit einem unwahrscheinlich grossen Gehalt an Chlor, welches Laurent, der diese Körper entdeckt hat, Perchloronaphtalèse (Dekahexylsuperchlorid, Jahresb. 1838, S. 344) genannt hatte. Er hat die Untersuchung desselben wieder aufgenommen und ihm noch ein anderes hinzugefügt *). Bei Wiederholung der Analyse bekam er folgendes Resultat:

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 196.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,66	10	35,80
Wasserstoff	1,88	6	1,76
Chlor . .	62,66	6	62,44.

Es besteht also aus $C^{10}H^{6}+3Cl$, und enthält 2 Aequivalente weniger, als nach der früheren Angabe, aber es behält doch den Namen Dekahexylsuperchlorid, da eine Verbindung von diesem Radical mit 2 Aequivalenten Chlor, zwischen den beiden bekannten, den Namen Dekahexylchlorid bekommen wird.

Dekapentylchlorid.

In der Reihe der Radicale von 10 Atomen Kohlenstoff mit abnehmender Atomenanzahl von Wasserstoff, $C^{10}H^{8}$, $C^{10}H^{7}$, $C^{10}H^{6}$, $C^{10}H^{4}$, fehlte $C^{10}H^{5}$. Laurent, der es auch nach dem von ihm aufgestellten Verbindungssystem vermisste, ist es geglückt, eine Verbindung hervorzubringen, worin er ein solches Radical annehmen zu können glaubt. Wenn man Naphtalinchlorür, $C^{10}H^{8}+Cl$, behandelt mit Chlor in der Wärme oder dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt, so bilden sich mehrere Chlorüre der verschiedenen Radicale, und man erhält ein Gemisch gleich einem dicken Oele. Man löst das Gemisch in so wenig Aether wie möglich, und kühlt die Lösung einige Stunden lang in Eis ab, während dessen ein Theil derselben auskrystallisirt. Das in Aether gelöste bildet nach der Abscheidung des Aethers einen öläbnlichen Körper, der mehrere Male nach einander mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol gekocht wird, wodurch er endlich fest und krystallisirt wird, aber leichtschmelzbar ist. Dasselbe Product wird auch erhalten, wenn man den öläbnlichen Körper destillirt, wo-

bei sich Salzsäure abscheidet. Er löst sich in einem warmen Gemisch von 3 bis 4 Theilen Aether mit 1 Theil Alkohol, und krystallisirt daraus. Man bekommt ihn in zolllangen gestreiften Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man noch mehr, was sich aber gewöhnlich ins Gelbe zieht; durch Wiederauflösung in einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol und Umkrystallisirung wird es jedoch davon befreit. Dieser neue Körper ist dann farblos, ohne Geruch, weich wie Wachs, so dass die Krystalle zu einer Masse zusammengedrückt werden können, schmilzt bei $+75^0$ und erstarrt wieder krystallinisch in rectangulären Blättern mit Diagonalkreuz, und zwischen diesem parallel mit den Seiten gestreift. Er kann unverändert überdestillirt werden, ist unlöslich in Wasser, fast auch in Alkohol, selbst kochendheissem, aber leichtlöslich in Aether. Er wird weder von Kali noch Salzsäure angegriffen. Schwefelsäure löst ihn in der Wärme auf, ändert ihn aber in einen anderen, in Wasser unlöslichen Körper um. Kalium nimmt daraus das Chlor unter Feuererscheinung auf. Auch Chlor verändert seine Zusammensetzung, wenn sie sich in einer erhöhten Temperatur berühren. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,32	20	52,30
Wasserstoff	2,25	10	2,14
Chlor . .	45,43	6	45,56.

Er besteht also aus $2C^{10}H^5 + 3Cl$. Dekapentyl-Sesquichlorür.

Laurent*) hat die Brandöle untersucht, die aus Alaunschiefer erhalten werden, und welche er durch eine fractionirte Rectification, nach den ungleichen Kochpunkten von + 80° bis + 380°, reinigte, und dabei hat es sich gezeigt, dass deren Zusammensetzung im Allgemeinen mit dem übereinstimmen, was Hess für die Brandöle von der Destillation fetter Oele (Jahresbericht 1838, S. 341) gefunden hat, dass sie nemlich alle polymerische Modificationen von CH^2 sind. Eins von diesen Oelen, dessen Siedepunkt zwischen + 115° und + 125° lag, destillirte er mehrere Male nach einander mit Salpetersäure. Dabei blieb ein gelbliches Oel mit der Salpetersäure zurück, welches schwerer war als Wasser, während ein anderes mit der Säure überging. Dieses war farblos, von 0,753 specif. Gewicht bei + 12° und bestand aus 86,2 Kohlenstoff und 13,6 Wasserstoff. Da das specif. Gewicht von seinem Gas nicht bestimmt worden ist, so kann über das Atomverhältniss nichts vermuthet werden; es ist zu wenig Wasserstoff z. B. für $10CH^2$, und zu viel für $10C+18H$.

Destillations-Producte von Alaunschiefer. Ampelin und Ampelinsäure.

Wenn das Brandöl, welches während der Destillation erhalten wird, bis sich der Kochpunkt auf + 160° erhöht hat, besonders aufgefangen und mit Salpetersäure gekocht wird, so bringt diese eine stickstoffhaltige Säure hervor, die sich in der Salpetersäure auflöst und daraus durch Wasser in weissen Flocken niederfällt. Diese Säure hat er *Acide ampelique* genannt. Sie ist farblos, schmilzt bei + 260°, sublimirt darüber, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und

Ampelinsäure und Ampelin.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 321.

Aether, und röthet Lackmuspapier schwach. Concentrirte Säuren bilden damit Auflösungen, die durch Wasser gefällt werden. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze. Sie ist nicht analysirt worden.

Wenn das Oel, welches übergeht, nachdem der Siedepunkt auf +200° gestiegen ist, und bis er +280° erreicht, ungefähr auf dieselbe Weise behandelt wird, wie für die Ausziehung des Kreosots vorgeschrieben ist, so bekommt man ein eigenthümliches, in Alkali lösliches Oel, welches dem Kreosot gleicht, und möglicherweise auch dies sein kann. Laurent nennt es *Ampelin*.

Destillations-Producte von Pflanzensäuren und deren Salzen. Aceton.

Das Aceton, das Product der Zersetzung der Essigsäure in einem gelinde glühenden Rohr, der essigsauren Salze und der Destillation des Zuckers mit Kalkerde, besteht aus C^3H^6O oder aus $C^6H^{12}O^2$. In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte habe ich der Versuche erwähnt, die man gemacht hat, diese Bestandtheile in einem, der Zusammensetzung der Aetherarten analogen Verhältniss zusammen zu paaren, die aber keine befriedigende Ansicht ergeben wollten. Nachdem Fremy (Jahresb. 1837, S. 332) gezeigt hatte, dass bei der Destillation des Zuckers mit Kalkerde, nicht nur Aceton, sondern auch noch eine andere Flüssigkeit, Fremy's Metaceton, entsteht, die aus $C^6H^{10}O$ zusammengesetzt ist, d. h. die Aceton ist, welches 1 Atom Wasser verloren hat, wurde es sehr wahrscheinlich, dass das Aceton zu derselben Klasse gehöre, wie Alkohol, und dass das Metaceton eine daraus entstandene Aetherart sei, womit auch deren Eigenschaften übereinstimmen. Diese Aetherart verhält sich dann zum Aethyloxyd

so, dass sie bei einem gleichen Gehalt von Sauerstoff und Wasserstoff $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Kohlenstoff enthält und ihr Radical C^3H^5 ist. Von dieser Ansicht ausgehend, bat ich Ullgren, darüber eine Untersuchung in meinem Laboratorium vorzunehmen, um durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, die Resultate zu bestätigen, welche aus den Versuchen von Fremy über die Destillation des Zuckers mit Kalkerde sich herauszustellen schienen. Ullgren's Versuche waren so weit gediehen, dass er ein Doppelsalz von Schwefelsäure mit Kalkerde und der neuen Aetherart hervorgebracht hatte, als die Nachricht ankam *), dass in derselben Beziehung von Kane Versuche angestellt worden seien, und dieser die Resultate davon der französischen Academie der Wissenschaften mitgetheilt habe. Ich rieth nun, die angefangenen Versuche einzustellen, da sich der Gegenstand in Händen eines ausgezeichnet geschickten Chemikers befand, und kein Grund vorhanden ist, mit kostbaren Versuchen und Zeitverlust darzulegen, was man auf anderen Wege ohne Mühe erreichen kann. Die von Kane mitgetheilten Resultate sind folgende:

Das Aceton ist eine Alkoholart, die Kane *Alkohol mésitique* nennt. Wird dieser Alkohol, welchen er in dem Sinn der von Dumas nun aufgegebenen Theorie als aus $C^6H^8 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet, mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure destillirt, so nimmt diese alles Wasser auf und man bekommt eine flüchtige Flüssigkeit, die sehr leicht ist, bei

*) L'Institut, № 204, p. 110.

$+135^0$ kocht und aus C^6H^8 besteht. Er nennt sie *Mésitylène*.

Löst man Phosphorsuperchlorid in Aceton auf, so wird dieses in der Art zersetzt, dass sich Phosphorsäure, Salzsäure und eine Aetherart bilden, welche letztere mit Wasser ausgefällt werden kann. Diese Aetherart besteht aus $C^6H^{10}Cl^2$, und er nennt sie Hydrochlorate de Mésitylène. Wird sie mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt, so vertauscht das Kali seinen Sauerstoff gegen Chlor, und aus der Alkohollösung kann eine Aetherart abgeschieden werden, deren Zusammensetzung $C^6H^{10}O$ ist, und welche er Hydrate de Mésitylène nennt, die also, wenigstens in Betreff der Zusammensetzung, mit Fremy's Metaceton identisch ist. Ihre Charactere sind nicht angegeben worden, so dass sie also nicht mit denen des Metacetons verglichen werden können. — Diesen Aether nennt er Ether mésitique und er betrachtet ihn als $C^6H^8+\dot{H}$.

Auch hat er aus Phosphorsuperjodid und Aceton eine Jodverbindung des Acetons hervorgebracht.

Schwefelsäure bildet mit der neuen Aetherart zwei verschiedene saure Verbindungen, die mit Basen verbunden werden können. Die eine ist ein zweifach schwefelsaures Salz von $C^6H^{10}O\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$, in welchem das Wasser gegen andere Basen zur Bildung von Doppelsalzen vertauscht werden kann, gleichwie bei den schwefelsauren Doppelsalzen des Aethyloxyds. Die andere dagegen besteht aus 1 Atom Schwefelsäure und 1 Atom Aether, sie verbindet sich mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, in welchen der Aether nicht

mehr Basis ist, sondern die Säure in den Zustand versetzt hat, worin sie, ohne Abscheidung des organischen Körpers, eben so viel Basis sättigt, wie ohne die Verbindung mit demselben. Das Kalksalz dieser Säure besteht aus $\dot{Ca}\dddot{S}+C^6H^{10}O$ und enthält 1 Atom Krystallwasser.

Wenn Phosphorsuperchlorid, PCl^5, das Aceton zersetzt, so entsteht, ausser dem eben erwähnten Chlorür, in der Lösung eine Säure, die der Aetherphosphorsäure entspricht, und welche durch Sättigung mit Natron und Krystallisation abgeschieden werden kann. Diese Krystalle bestehen aus $\dot{Na}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+2\,(C^6H^{10}O+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}})$ mit Krystallwasser, dessen Atomenzahl, durch einen Druckfehler in der Angabe entstellt, aus der Formel nicht ersehen werden kann. Wird das Aceton mit Phosphorsuperjodür behandelt, so bildet sich ebenfalls eine krystallisirbare Säure, die die unterphosphorige Säure mit dem Aether in einem solchen Verhältniss verbunden enthält, dass die Säure ohne Abscheidung des Aethers von Basen gesättigt wird. Das Kalksalz besteht aus $\dot{Ca}\dot{\bar{P}}C^6H^{10}O+\dot{\bar{H}}$.

Kane gibt an, dass er bei seinen Versuchen einen *Aldehyde mésitique* und ein *Chloral mésitique* erhalten habe; da aber diese noch nicht analysirt waren, als die Note publicirt wurde, so sind unmöglich die Gründe einzusehen, auf welche er diese Namen gefusst hat. — Ein Jahr ist verflossen, seitdem diese wichtigen Resultate mitgetheilt wurden, ohne dass etwas näheres über die Arbeit bekannt gemacht worden ist.

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, will ich einige Betrachtungen darüber mittheilen. Die

fragmentarische Erfahrung mitgetheilt habe, genauer erforscht zu sehen. Ich habe das Essigaldehyd allerdings, auf dem Grund der Zusammensetzungsproportionen, im letzten Jahresberichte, S. 233, als ein Hydrat von unteracetyliger Säure dargestellt, aber es ist klar, dass es in seinen Eigenschaften noch mehr von einer wasserhaltigen Säure abweicht, als z. B. der Alkohol von Aether. Seine Eigenschaften legen dar, dass es ein selbstständiges Oxyd ist, welches durch Subtraction von 2H + O in ein elektronegatives organisches Oxyd verwandelt und aus diesem, unter dem Einflusse von Säuren, mit Wasser wieder gebildet wird, gleichwie der Alkohol unter dem Einfluss von Alkalien wieder aus Aether und Wasser entsteht.

Es ist also klar, dass die Genera Alkohol und Aldehyd analoge organische Oxyde sind, die durch Subtraction von 1 Atom Wasser in organische Oxyde von veränderten Radicalen verwandelt werden, wovon die des ersteren elektropositiv und die des letzteren elektronegativ sind.

Von diesen Radicalen, denen wir bestimmte Namen geben, werden dann nach den gewöhnlichen Nomenclatur-Principen die Namen für die Oxyde hergeleitet, z. B. Aethyl, Methyl, Aethyloxyd, Methyloxyd. Welchen Namen soll dann das Radical der neuen Aetherart bekommen? Kane schlug dafür Mesityl vor. Aber dieser Name ist etwas länger, als nöthig, und da Mesit der Trivialname des essigsauren Methyloxyds ist, von welchem dies nicht als das Radical betrachtet werden kann, wenn man auch sagen wollte, dass Aceton mit 2 Atomen Sauerstoff Mesit sei,

so muss dies Wort als irreführend vermieden werden. Es muss also ein anderer Name gewählt werden. Bis ein besserer Name gefunden wird, will ich vorschlagen *Oenylum*, *Oenyl*, von *οἶνος*, Wein, ungefähr aus demselben Grunde, wie das Radical des Holzäthers von *μέθυ* Wein, hergeleitet wird, da doch beide im Grunde sich aus Alkoholarten, die durch trockne Destillation hervorgebracht werden, bilden. Oenyl ist also $= C^6H^{10}$, und Oenyloxyd $= C^6H^{10}O$. Wir haben dann Oenylchlorür $= C^6H^{10}Cl$, schwefelsaures Oenyloxyd-Kali, Oenyloxydschwefelsaures Kali, u.s.w. Diese Zusammenstellungen zeigen ohne Zweifel, wie wichtig es ist, dass man bei der Benennung der Radicale nicht unnöthigerweise vielsilbige Worte gebrauche.

Kane's Versuche scheinen auszuweisen, dass der Essigalkohol durch die katalysirende Einwirkung der Schwefelsäure beim Kochen zersetzt werde, eben so weit, wie der Weinalkohol erst bei $+180°$, durch Subtraction von 4 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff, worauf eine öläbnliche flüchtige Flüssigkeit übrig bleibt, die aus C^6H^8 besteht und welche Kane *Mesitylène* genannt hat.

Aceton mit Kalium.

Löwig *) hat den Einfluss von Kalium auf das Aceton untersucht. Die Einwirkung ist heftig, aber es entwickelt sich dabei kein permanentes Gas. Man bekommt eine syrupartige Verbindung mit Kali. Aus dieser scheidet Wasser eine ölartige Flüssigkeit ab, die nach der Rectification mit Kalk nach Pfeffermünzöl riecht, und auf Wasser schwimmt. Sie kann in 2, eine

*) Poggend. Ann. XLII, 114.

eine flüchtigere und eine weniger flüchtige, geschieden werden. Die letztere ist höchst schwerflüssig und nach der Formel CH^2 zusammen gesetzt. Die flüchtigere soll Sauerstoff enthalten. Es ist klar, dass sie besser und ausführlicher untersucht werden müssen.

Aceton. Laurent *) hat gefunden, dass, wenn Aceton durch trockne Destillation von essigsaurer Kalkerde bereitet wird, man ausser dem Aceton eine weniger flüchtige Flüssigkeit erhält, die bei der Rectification des Acetons in der Retorte zurückbleibt, wofern sie unterbrochen wird, wenn der Siedepunct den des Acetons zu übersteigen anfängt. Mischt man zu diesem Rückstand in der Retorte $1/4$ bis $1/3$ seines Volums Salpetersäure und hält das Gemisch sehr gelinde erwärmt, so entsteht eine Art Gährung, aber ohne dass sich rothe Dämpfe zeigen, die man unterhält, bis sie beendigt ist. Dann wird die Hälfte abdestillirt. Das, was nicht übergeht, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag, der ihm, in Betreff der Eigenschaften, dem Cyansilber zu gleichen schien. Das Destillat besteht aus 2 Flüssigkeiten. Die eine wasserhaltige ist dem in der Retorte zurückgebliebenen ähnlich. Die andere ist ölartig, klar und farblos, von aromatischem Geruch, und kocht zwischen $+80^0$ und $+100^0$. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,43	4	67,0
Wasserstoff	10,84	8	10,9
Sauerstoff	22,73	1	22,1.

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 318.

Sie ist also $C^4H^8 + O$.

Bei der Behandlung mit Chlor liefert sie Salzsäuregas und einen ölähnlichen Körper, der zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	35,2	4	8	34,51
Wasserstoff	4,5	6	12	4,22
Sauerstoff	60,3	1	2	11,30
Chlor . .		2	4	49,87.

Der Chlorgehalt ist also nicht durch Versuche bestimmt worden, wenn aber die Berechnung der Analyse richtig ist, so folgt daraus, dass die Verbindung besteht aus:

1 At. acetyliger Säure $= 4C + 6H + 2O$
1 At. Acetylsuperchlorür $= 4C + 6H + 4Cl$
$= 8C + 12H + 2O + 4Cl.$

Laurent gibt die Formel $C^4H^6O + Cl^2$, gleichwie der vorhergehenden die Formel $C^4H^6O + H^2$, in welchen Formeln die letzten Glieder sich einander substituiren.

Eine höchst wichtige Entdeckung ist von Bunsen *) gemacht worden, bei der Untersuchung der lange bekannten, rauchenden, selbstentzündlichen Flüssigkeit, die erhalten wird, wenn man wasserfreies essigsaures Kali mit arseniger Säure destillirt. Bunsen hat daraus verschiedene, nach Art der organischen Natur zusammengesetzte Verbindungen hervorgebracht, in welche aber Arsenik als elementarer Bestandtheil eingeht. Die Substanz, welche die selbstentzündliche Flüssigkeit ausmacht, hat er *Alkarsin* genannt. Seine Bereitung beschreibt er auf folgende Weise: Alkarsin.

*) Poggend. Ann. XLI, 219, und XLII, 145.

Man vermischt in einer Retorte gleiche Theile wasserfreies essigsaures Kali und arsenige Säure, kittet eine tubulirte Vorlage an, in deren Tubulus ein Glasrohr eingesetzt ist, welches die sich entwickelnden gasförmigen Stoffe entweder in ein in einen Schornstein führendes Zugrohr oder in die freie Luft leitet, weil sie sehr beschwerlich und schädlich zum Einathmen sind. Die Retorte wird in ein Sandbad gelegt, und die Destillation mit allmälig verstärkter Hitze vorgenommen, bis am Ende die Masse glüht, wobei der Boden der Retorte von dem Kali oft aufgelöst wird. Die Vorlage wird gut abgekühlt. Dann lässt man den Apparat stehen, bis er vollkommen erkaltet ist, weil sich das in dem Retortenhalse gebliebene beim Zutritt der Luft entzünden würde. In der Vorlage findet man 3. Schichten. Die unterste ist reducirtes, pulverförmiges Arsenik, durchtränkt von der nächstfolgenden Schicht, welche am meisten beträgt, braun und ölartig ist. Diese enthält das Alkarsin und eine andere arsenikhaltige Substanz aufgelöst. Oben auf schwimmt eine leichtere Flüssigkeit, vermischt mit Essiggeist (Aceton), Essigsäure und wenig Wasser, und in dieser Flüssigkeit ist Alkarsin und ein wenig arsenige Säure aufgelöst. Die sich entwickelnden Gase enthalten kein Arsenik, aber dennoch Stoffe, die für das Athmen höchst reitzend und schädlich sind, abgedunstet in einem Gemisch von Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas. Von 100 Theilen essigsaurem Kali und 100 Th. arseniger Säure kann man etwas mehr als 30 Theile der mittleren Flüssigkeit erhalten, wenn man die Vorlage abkühlt.

Die mittlere Schicht ist durch die obere Schicht gegen die Einwirkung der eindringenden Luft geschützt. Man giesst sie aus der Vorlage in eine Flasche, auf deren Boden man eine Schicht Wasser gegossen hat, und, um bei dem Umgiessen den Zutritt der Luft zu verhindern, setzt man ein Glasrohr mit Kork in den Tubulus, und lässt die Flüssigkeit durch das Rohr unter das Wasser in der Flasche treten; so bald dies geschehen, wird die oben aufliegende Schicht mittelst einer kleinen Handsaugpumpe so genau wie möglich in eine Pipette gesogen, aber ohne dass die Flüssigkeit entblösst wird; dann füllt man die Flasche mit gekochtem und in einem verschlossenen Gefäss erkalteten Wasser, und schüttelt sie damit lange um. Darauf wird das Wasser wieder abgegossen, das letzte davon mit einer Pipette aufgesogen, so genau, dass nur eine ganz dünne Lage übrig bleibt, aufs Neue luftfreies Wasser aufgegossen und mit der Flüssigkeit geschüttelt, und dies so lange wiederholt, als es noch Essigsäure daraus auszieht.

Will man sie noch reiner haben, so kann man sie mit wasserfreiem, vorher durch Kochen von Luft befreitem und in einem bedeckten Gefäss erkaltetem Alkohol vermischen, und sie hierauf aus dieser Lösung mit luftfreiem Wasser wieder ausfällen, worauf man den Alkohol auf die angeführte Weise wegwäscht. Dann wird die Flasche mit luftfreiem Wasser gefüllt und wohl verschlossen. Um das Alkarsin völlig rein zu erhalten, bedarf es der Rectification in Wasserstoffgas über Kalihydrat oder kaustischer Baryterde. Dies geschieht am besten in kleinen, vor der

Lampe ausgeblasenen Apparaten mit kleinen Kugeln. Nachdem das Hydrat oder die Erde in die eine Kugel gelegt worden ist, werden sie an den Kugeln zu feinen Röhren ausgezogen. Dann füllt man sie zuerst mit Wasserstoffgas und saugt hierauf das Liquidum auf eine passende Weise in die Kugel, worin sich die Base befindet. Die beiden feineren Röhren des Apparats werden nun zugeschmolzen. Man destillirt in einem Wasserbade und kühlt die leere Kugel künstlich ab. Ist der Apparat in der Biegung zwischen beiden Kugeln dünner, so kann nach beendigter Destillation das Glas daselbst vor der Lampe ausgezogen und zugeschmolzen werden, um das Destillat darin zu weiterer Anwendung aufzubewahren. Man macht mehrere solcher Apparate und erhält dadurch mehrere solcher Kugeln im Vorrath, und braucht für Versuche jedes Mal nicht mehr anzuwenden als den Inhalt einer Kugel; denn die Flüssigkeit wird sogleich verändert selbst durch den geringsten Einfluss der Luft, was sich dadurch zu erkennen gibt, dass sie trübe wird. In der Kugel, aus welcher die Flüssigkeit destillirt worden ist, bleiben die Producte der Zersetzung, welche sie bei dem fortschreitenden Zutritt der Luft erlitten hat, und die weniger flüchtigen, arsenikhaltigen Körper, welche darin aufgelöst sind, zurück.

In reinem Zustande bildet es ein ätherartiges, farbloses wasserklares Liquidum, welches das Licht stark bricht. Sein specif. Gewicht ist ungefähr 1,462 bei + 15°, aber alle genauen Bestimmungen sind bei diesem Körper so schwierig, dass man nur auf Approximationen rechnen kann. Es riecht höchst unangenehm und erinnert an den

Geruch von Arsenikwasserstoffgas, reitzt heftig zu Thränen, und das reitzende Gefühl in der Nase ist lange anhaltend. Beim längeren Einathmen einer mit seinen Dämpfen imprägnirten Luft entstehen Uebelbefinden und Druck auf der Brust. — Körper, die davon berührt worden sind, behalten den Geruch lange und noch nach einem Monat wird er dann durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen. Sein Geschmack hat Aehnlichkeit mit dem Geruch. Auf der Haut bewirkt es ein heftiges Jucken. Innerlich ist es ein heftiges Gift. Es kocht bei + 150° und destillirt in sauerstofffreier Luft unverändert über. Durch im Vacuum des Barometers angestellte Versuche wurde das Gewicht des Gases, durch Vergleichung des Gasvolumens bei + 195° mit dem Gewicht, = 6,516 gefunden. — Bei noch höherer Temperatur wird das Gas unter Abscheidung von Arsenik zersetzt. Unter — 23° schiesst es in kleinen, seideglänzenden Krystallschuppen an. Es ist unlöslich in Wasser, welches jedoch seinen Geruch und Geschmack annimmt, löslich in Alkohol und Aether. Wird es von der Luft berührt, so stösst es einen dicken, weissen Rauch aus, es erhitzt sich schnell, fängt Feuer und brennt mit einer wenig leuchtenden Flamme, wobei sich arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser bilden. Ein Tropfen, den man einige Ellen hoch herabfallen lässt, entzündet sich, bevor er die Erde erreicht. Verhindert man durch starke Abkühlung oder durch Langsamkeit des Luftwechsels seine Entzündung, so absorbirt es dennoch Sauerstoffgas, wobei arsenige Säure und eine andere Arsenikverbindung entstehen, welche letztere fest ist, sich leicht in Wasser löst und

schön krystallisirt erhalten werden kann. Diese Producte entstehen auch, wenn es unter Wasser, auf dessen Oberfläche die Luft gewechselt werden kann, verwahrt wird. — Es löst Schwefel mit brauner Farbe auf, vermischt sich damit in der Wärme nach allen Verhältnissen, zu einem rothen Liquidum, aus dem der Schwefel während der Abkühlung in Strahlen anschiesst. Phosphor bildet damit in der Wärme ein opalisirendes Liquidum, aus dem der Phosphor sich während dem Erkalten unverändert wieder absetzt. In Chlorgas fängt es sogleich Feuer und brennt mit rusiger, rothgelber Flamme, wobei sich Kohle absetzt und Salzsäure und Chlorarsenik bilden. Brom erhitzt sich damit bis zur Entzündung wobei sich eine braune, flockige Substanz abscheidet. Jod löst sich darin zu einem braunen Liquidum auf, aus dem sich weisse Krystalle absetzen, die sich bei Zusatz von mehr Jod wieder auflösen. Kalium bleibt in der Kälte lange unverändert darin; allmälig zeigen sich einige Gasblasen und die Masse verdickt sich zu einem dicken Magma. Mit Kalium erhitzt, explodirt es. Von Kalilauge wird es mit brauner Farbe aufgelöst. Mit rother, rauchender Salpetersäure explodirt es mit einer glänzenden Feuerflamme. Von verdünnter Salpetersäure wird es in der Kälte ohne Gasentwickelung aufgelöst. Mit einer Lösung von Quecksilberchlorid digerirt, wird es allmälig zersetzt, es verschwindet unter Bildung einer dicken weissen Masse. Wird dieselbe mit Wasser gekocht, so bleibt Quecksilberchlorür ungelöst zurück und das Wasser setzt beim Erkalten einen krystallisirten, in kaltem Wasser schwerlöslichen Körper ab, der

sich in der Luft nicht verändert. Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden dadurch zu Quecksilber reducirt. Alle diese Einwirkungen von Reagentien bringen neue Körper hervor, wovon allerdings mehrere identisch sind, die aber immer interessante Gegenstände für Untersuchungen werden.

Bei der Analyse dieses Körpers war es nicht möglich, das Arsenik vollständig zu oxydiren; stets bleibt, nach Bunsen's Angabe, eine Portion davon in einer solchen Verbindung zurück, dass sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden kann, sondern mit organischen Stoffen verbunden bleibt, so dass sie sich erst nach deren Verbrennung zeigt. Bei Versuchen, dasselbe mit Gemischen von chlorsaurem Kali, Glaspulver und kohlensaurem Natron zu verbrennen, blieb die Oxydation unvollständig oder sie geschah mit gefahrvollen Explosionen. Der höchste Arsenikgehalt, welcher durch Anwendung von Salpetersäure abgeschieden werden konnte, war 64,2 Procent. Dass kein Sauerstoff darin enthalten sei, folgert er daraus, dass Kalium in der Kälte darauf nicht einwirkt. Die Explosion, welche durch das Erhitzen mit Kalium entsteht, schreibt er der Bildung von Arsenikkalium zu. Dieser Schluss ist jedoch nicht zuverlässig, denn wir haben gesehen, dass Kalium in der Kälte nicht auf schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol einwirkt, aber in der Wärme damit explodirt. Der Versuch mit Kalium beweist also nichts. Den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte er durch Verbrennung mit Kupferoxyd, und nahm den Verlust als Arsenikgehalt. Von 4 Versuchen will

stehen daraus 2 Atome Alkarsin, 1 Atom Aldehyd, 8 Atome Kohlensäure, wovon 6 die Essigsäure ersetzen, 4 Atome Kohlenoxyd und 2 Atome Wasser. Die Bildung des Acetons ist ein ganz unabhängiges Product der trocknen Destillation des essigsauren Salzes. Nach der von mir vorgeschlagenen Ansicht entstehen aus 2 Atomen Essigsäure und 1 Atom arseniger Säure genau 1 Atom Alkarsin und 4 Atome Kohlensäure. Wenn in der Temperatur, bei welcher diese Verbindung entsteht, das Alkarsin in Gasform auf die arsenige Säure einwirkt, so wird hieraus metallisches Arsenik reducirt, und der Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Wasser, welches das Arsenikwasserstoff in dem Alkarsin substituirt, und eine Portion davon in Aldehyd verwandelt, und hieraus entstehen die secundären Producte Aldehyd und metallisches Arsenik. — Man findet, dass diese Ansicht die Zersetzung einfacher erklärt, als die erstere.

Die Frage, ob dieser Körper Sauerstoff enthalte, oder nicht, ist von grosser theoretischer Wichtigkeit, weil es noch eine andere Ansicht gibt, die ebenfalls ihre Wahrscheinlichkeiten haben kann. Arsenik und Phosphor ahmen in gewissen ihrer Verhältnisse den Stickstoff nach, wiewohl sie in anderen wieder davon abweichen. Der Stickstoff hat die Eigenschaft, mit Kohlenstoff und Wasserstoff Körper zu bilden, welche die unorganischen einfachen Radicale nachahmen, und als solche sich mit Sauerstoff zu Oxyden und Säuren verbinden. Es ist denkbar, dass das Arsenik und vielleicht auch der Phosphor dieselbe Eigenschaft nachahmen können. Wenn das Alkar-

sin Sauerstoff enthält, so kann es das Oxyd von einem solchen Radical repräsentiren *).

Der Körper, welcher entsteht, wenn sich das Alkarsin langsam auf Kosten der Luft oxydirt, ist von Bunsen *Alkargen* genannt worden.

Lässt man das Alkarsin mit Wasser bedeckt in einem offenen Gefässe stehen, so absorbirt es Sauerstoff aus der Luft durch das Wasser, und löst sich theilweise in seinem veränderten Zustande in der Flüssigkeit auf. Anfangs ist es gut das Gefäss auf eine solche Weise zu bedecken, dass der Luftwechsel über der Flüssigkeit nur langsam stattfindet, später lässt man ihn frei vor sich gehen. Man wartet aber bis sich das Ganze zu einer krystallinischen Masse verdickt hat; denn versucht man sie früher unter der Bedeckung

*) Als sich dies bereits im Druck befand, erfuhr ich durch eine freundschaftliche Mittheilung von Hrn. Bunsen, dass er mit dem Alkarsin eine neue Analyse angestellt und dabei folgendes Resultat erhalten habe:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	21,65	4	21,52
Wasserstoff	5,34	12	5,27
Arsenik	65,38	2	66,17
Sauerstoff	7,63	1	7,04

Hierdurch ist also die Frage über seinen Sauerstoffgehalt entschieden. Mehrere sehr wichtige Mittheilungen, das Verhalten des Alkarsins zu Wasserstoffsäuren betreffend, hoffe ich Gelegenheit zu haben, im nächsten Jahresberichte anzuführen. Soviel kann ich noch hinzufügen, dass die mitgetheilten Versuche darzulegen scheinen, dass $C^4H^{12}As^2$ ein den ternären organischen Radicalen analoger Körper ist, dessen Oxyd das Alkarsin ist, und dessen Sauerstoff gegen Salzbilder und Schwefel vertauscht werden kann.

mit Wasser wegzunehmen, so entzündet sich das noch nicht oxydirte Alkarsin.

Das Alkarsin verwandelt sich dabei in zwei Körper, die beide in Wasser löslich sind, nemlich in Alkargen und in einen anderen stinkenden, ätherartigen, welchen Bunsen *Hydrarsin* nennt. Das Alkargen bleibt grösstentheils ungelöst in Gestalt einer körnigen, unrein weissen Masse. Man giesst die Flüssigkeit, welche viel Alkargen und das Hydrarsin meistentheils aufgelöst enthält, ab. Der krystallinische Rückstand wird in kaltem Wasser aufgelöst, worin arsenige Säure ungelöst zurückbleibt, deren Bildung durch einen zu grossen Zufluss von Sauerstoff erfolgt und also verhindert werden kann, wenn er während der ganzen Operation sehr schwach stattfindet. Die Lösung ist bräunlich und wird von dem Ungelösten abfiltrirt, worauf man sie im Wasserbade verdunstet, bis sie beim Erkalten erstarrt. Wird das Alkargen dann in der kleinsten nothwendigen Menge kochenden wasserfreien Alkohols aufgelöst, so schiesst es beim Erkalten in Krystallen an. Sie werden auf ein Filtrum genommen, und mit kleinen Portionen kalten wasserfreien Alkohols von noch anhängendem Hydrarsin abgewaschen. Sie sind nun noch mit einer nur geringen Menge arseniger Säure verunreinigt, von der sie durch Vermischung mit Eisenoxydhydrat, Wiederauflösung in kaltem Alkohol und Verdunstung, bei der ein wenig Eisenoxyd niederfällt und abgeschieden wird, befreit werden, worauf dann das Alkargen aus der Auflösung rein anschiesst, wiewohl die Mutterlauge noch ein wenig eisenhaltig ist. Die Mutterlauge, welche von der bei der

ursprünglichen Oxydation entstandenen Masse abgegossen wurde, wird mit den Mutterlaugen von Spiritus und dem zum Waschen angewandten Alkohol vermischt und verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt. Es ist nun sehr mit Hydrarsin verunreinigt und braun. Man nimmt es auf Löschpapier und presst es zwischen widerholt gewechseltem Löschpapier aus, worauf die Hydrarsinflüssigkeit mit kleinen Mengen eiskaltem Alkohol daraus ausgelaugt werden kann, so dass das Alkargen trocken und weiss zurückbleibt. Zur Reinigung bedient man sich der nun erwähnten Auflösung in Alkohol, oder man löst es in Wasser und verdunstet kochend, löst es wieder auf und verdunstet, so lange die Lösung noch den Geruch nach Hydrarsin hat.

Das Alkargen, so wie es aus Alkohol krystallisirt erhalten wird, hat folgende Eigenschaften: Es bildet geschobene, vierseitige, glänzende Prismen, die völlig durchsichtig und farblos sind, keinen Geruch und fast keinen Geschmack besitzen. Es verträgt + 200° ohne Wasser abzugeben, aber es schmilzt bei dieser Temperatur und wird bräunlich; darauf erstarrt es erst wieder bei + 90°, krystallinisch strahlig. Bei + 230° wird es zersetzt, gibt Alkarsindämpfe, arsenige Säure, reducirtes Arsenik, und andere Producte. In der Luft verändert es sich nicht, wenn sie nicht zu feucht ist, in welchem Falle es zerfliesst. Von Wasser und wasserhaltigem Alkohol wird es äusserst leicht aufgelöst, weniger leicht von wasserfreiem, aber es krystallisirt daraus besonders regelmässig und in grossen Krystallen. Wasserhaltiger Aether löst etwas davon auf und setzt

dies in Schuppen ab. Wasserfreier Aether löst es nicht, er fällt es aus Alkohol.

Das Alkargen zeigt eine schwach saure Reaction und verbindet sich mit Basen, aber die Verbindungen beruhen auf einer äusserst leicht zu überwindenden Verwandtschaft. Alkalien und alkalische Erden geben damit gummiähnliche, nicht krystallisirende Verbindungen. Die Kupferoxydverbindung ist in Wasser löslich und blau, sie trocknet im luftleeren Raum über Schwefelsäure zu einer blauen, extractähnlichen Masse ein. Seine Lösung in Wasser wird beim Kochen schwarz und ist durch Filtriren nicht klar zu erhalten. Das Alkargen löst Eisenoxyd beim Kochen auf, die Lösung ist braun, wird aber beim Concentriren wieder gefällt. Säuren wirken wenig oder nicht darauf. Schwefelsäure löst etwas davon auf, aber nach Sättigung der Säure mit kohlensaurer Baryterde bleibt das Alkargen allein in der Flüssigkeit. Salpetersäure und Königswasser zersetzen es. Behandelt man eine Lösung von Alkargen mit Schwefelwasserstoff, so entsteht kein Schwefelarsenik, sondern eine milchige Trübung, die sich in der Wärme zu öläbnlichen Tropfen vereinigt, die einen Zwiebelgeruch besitzen, nicht unähnlich dem von Schwefeläthyl. Ein Frosch vertrug 1 Gran davon ohne Nachtheil, während 1/10 Gran arseniger Säure ihn innerhalb 1 Stunde tödtete.

Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	16,97	4	16,67
Wasserstoff	4,88	14	4,76
Arsenik	50,72	2	51,29
Sauerstoff	27,43	5	27,28.

Bunsen gibt dafür die Formel $C^4H^{12}As^2O^4 + \dot{H}$. Es ist schade, dass er nicht durch Anwendung von Bleioxyd oder einer anderen passenden Basis darzulegen versuchte, ob dieses Wasser darin wirklich als Wasser enthalten ist. Es würde dann keinem Zweifel unterworfen gewesen sein, dass es als eine wasserhaltige Säure zu betrachten ist.

Bei der Behandlung des Alkargens in der Wärme mit Zinnchlorür oder phosphoriger Säure fand er, dass Alkarsin und basisches Zinnchlorid oder Phosphorsäure entstehen. Diese Reduction findet jedoch nicht statt mit Eisenoxydulsalzen, schwefliger Säure oder Oxalsäure. Sie geht ganz so vor sich, als wäre das Alkargen eine wasserhaltige Alkarsinsäure, die von den beiden erwähnten Körpern wieder zu Alkarsin reducirt werde unter Abscheidung von Wasser.

In dem Zustande, worin sich unsere Kenntnisse in Betreff solcher Körper noch befinden, muss man dieselben von so vielen Seiten, wie möglich, zu betrachten suchen. In der Voraussetzung, dass es eine schwache, wasserhaltige Säure ist, kann es auch eine Verbindung der arsenigen Säure mit einem organischen Oxyd sein $= C^4H^{12}O + \ddot{A}s$, verbunden mit 1 Atom Wasser, welches gegen Basen vertauscht werden kann.

Ist das im Alkargen angenommene Wasser durch Basen nicht abscheidbar, so würde es als ein Oxyd von einem ternären Radical betrachtet werden können $= 2C^2H^7As + 5O$, eine Zusammensetzung, die der des Zuckers, der Stärke und des Gummis analog ist, welche sich ebenfalls mit schwacher Verwandtschaft mit Basen verbinden.

Was von diesen Ansichten anzunehmen oder zu verwerfen sein wird, muss natürlicherweise von weiter ausgedehnten Untersuchungen abhängen.

Producte von der Destillation der Citronensäure.

Robiquet*) hat einige Producte von der Destillation der Citronensäure untersucht. Geschieht sie bei langsam gesteigerter Hitze, so geht anfänglich bei + 150° ein saures, farbloses Wasser über, darauf zeigen sich bei etwas erhöhter Temperatur Krystalle, die wieder verschwinden, gegen das Ende kommt ein hellgelbes Oel, und bei + 180° bis 200° bleibt in der Retorte eine bernsteingelbe Masse zurück, die bei einer noch höheren Temperatur zuerst ein naphtaähnliches Oel und darauf unter Aufblähen und Verkohlen das gewöhnliche gelbe Sublimat gibt. Im Anfang der Destillation gehen Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas weg. Das erstere nimmt bald ab und zuletzt kommt das letztere nur allein.

Die saure Flüssigkeit ist ein Gemenge von Aceton mit Wasser, gesättigt mit Brenzcitronensäure. Durch Rectification konnte das Aceton geschieden, gereinigt und dann analysirt werden.

Das Oel ist wasserfreie Brenzcitronensäure, die in Wasser gelöst und zum Krystallisiren gebracht werden kann. In feuchter Luft erstarrt es zu einer krystallisirten Masse, aber vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt, erhält es sich unverändert.

Destillations-Producte der camphersauren Salze.

Laurent**) hat die camphersaure Kalkerde destillirt. Dabei erhielt er Wasser und ein gelb-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 68.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 329.

braunes Oel. In der Retorte blieb kohlensaure Kalkerde und Kohle zurück.

Das erhaltene Oel gab bei der Destillation, als der Kochpunkt bis $+180^0$ geworden war, ungefähr die Hälfte seines Volums eines ungefärbten, leichtflüssigen Brandöls, vom Geruch der Münze, welches sich in Alkohol und Aether löst, sich nicht mit Basen oder Säuren verbindet, aber durch Salpetersäure oxydirt wird. Dieses Oel hat er *Campheryle* genannt. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,0	10	80,3
Wasserstoff	9,7	14	9,4
Sauerstoff	10,3	1	10,3.

$= C^{10}H^{14} + O$. Es würde also die erste Oxydationsstufe des Radicals der Camphersäure sein, da die Camphersäure $= 2C^5H^7 + 3O$ ist. Welchen Werth diese Analyse hat, ist unmöglich zu entscheiden, $\frac{1}{3}$ Procent zuviel Wasserstoff in der Analyse ist eine grosse Abweichung; dass eine Masse von Kohle nach der Destillation des Salzes zurückbleibt und ein grosser Theil der Producte doch nichts anderes sein sollte, als das unveränderte Radical der Säure mit weniger Sauerstoff, wäre wohl möglich, muss aber besser untersucht werden. Die korksaure Kalkerde gab ein ähnliches Oel bei der trocknen Destillation, welches ebenfalls ein Oxyd ist, dessen Radical aber 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das Radical der Korksäure; es verwandelt sich in der Luft und durch Salpetersäure, unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser und 1 Atom Sauerstoff in wasserhaltige Korksäure. Bei diesem hat Laurent nichts Aehnliches beobachtet. — Inzwi-

schen wenn, wie wir S. 340 angeführt haben, der Campher bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff gibt, welcher aus $C^{20}H^{28}$ oder was dasselbe ist, aus C^5H^7 besteht, so haben wir da das Radical der Camphersäure, von welchem, wenn Laurent's Untersuchung richtig ist, das hier erwähnte Oel die erste Oxydationsstufe und die Camphersäure die dritte wäre. Die dazwischen fallende ist noch nicht bekannt.

Destillations Producte von valeriansauren Salzen.

Löwig *) hat gefunden, dass, wenn die valeriansaure Kalkerde mit einem Ueberschuss von Kalkerde destillirt wird, man ein flüchtiges Oel erhält, welches durch Rectification über ungelöschte Kalkerde rein wird. Es ist farblos, von sehr angenehmem ätherischen Geruch, der etwas von der Valeriansäure hat, es schmeckt kühlend, ätherartig, ist dünnflüssig, kocht unter +100°, schwimmt auf Wasser, ist darin unlöslich, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Er nennt es *Valeron*. Seine Zusammensetzung ist nach ihm:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,75	9	76,41
Wasserstoff	12,45	18	12,48
Sauerstoff	11,90	1	11,11.

Es ist also, gleichwie Aceton und Margeron, Valeriansäure, aus der 1 Atom Kohlensäure weggegangen ist, die mit der Kalkerde verbunden bleibt. Denn 1 Atom Valeriansäure $= 10C + 18H + 3O - CO^2 = 9C + 18H + O$. Man könnte sagen, es sei Aceton, in welchem das Radical mit noch 2 Atomen vermehrt ist.

*) Poggend. Ann. XLII, 312.

Diese Ansicht findet er dadurch bestätigt, dass Kalium auf Valeron langsamer einwirkt, als auf Aceton, und kein Wasserstoffgas entwickelt, aber die Bildung derselben ölartigen Flüssigkeit veranlasst, die bei der Einwirkung von Kalium auf Aceton, S. 485, angeführt wurde.

Trockne Destillation der Mekonsäure.

Winckler *) hat angegeben, dass Mekonsäure bei einer rasch bis zu + 220° oder 220° gesteigerten Temperatur der trocknen Destillation unterworfen, ein schwach saures Wasser von gelber Farbe und brenzlichem Geruch liefert, und in der Retorte eine schwarze Masse hinterlässt, die wie Kohle aussieht, die aber nach Wincklers Versuchen mit Pelouze's Acide metagallique (Jahresb. 1835, S. 232) identisch sein soll.

Ich glaube hierbei bemerken zu müssen, dass man aus den äusseren Aehnlichkeiten nicht auf die Identität mit der von Pelouze beschriebenen Säure schliessen darf. Fast alle organischen nicht flüchtigen Säuren lassen einen solchen kohligen Rückstand bei + 225° bis 230°, der mit Pelouze's Säure so viel Aehnlichkeit hat, dass man ihn wohl für dieselbe Säure halten könnte. Wenn man ihn aber etwas genauer studirt, so findet man ihn vermischt mit vielen, grösstentheils elektronegativen, d. h. schwach sauren Stoffen. Sie müssen erst mit Wasser ausgekocht werden, dann mit Alkohol, hierauf mit kohlensaurem Natron und zuletzt mit kaustischem Kali. Alle diese lösen verschiedene Stoffe auf, aber nicht jedes Lösungsmittel einen einzigen, sondern Gemische von mehreren. Das, was zuletzt nur von kaustischem

*) Buchn. Repert. Z. R. IX, 42.

Kali aufgelöst wird, ist von den vorhergehenden zurückgelassen worden und schwierig rein zu bekommen, wiewohl es am wenigsten gemischt ist. Aber alle diese, aus einer Lösung in Alkali durch Säure gefällt, sind Pelouze's Metagallussäure im Aeusseren vollkommen ähnlich, wovon ich hier einen Beweis anführen will: Der nur im kaustischen Kali lösliche Theil von dem Rückstande der Destillation der Weinsäure, die zuletzt $+210^{0}$ erreicht hat, ist Pelouze's Säure vollkommen ähnlich, aber in der Zusammensetzung und Sättigungscapacität sehr davon abweichend. Ich habe dessen Silbersalz, so rein, wie ich es bekommen konnte, analysirt und das Atomgewicht $= 5236,303$ gefunden. Bei der Verbrennung des Silbersalzes erhielt ich:

Destillations-Product von der Weinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	68,79	48	68,985
Wasserstoff	4,56	40	4,692
Sauerstoff	26,65	14	26,323.

Atomgewicht $= 5318,612$, und, wenn das Salz, wie bei einer äusserst schwachen Säure sehr zu vermuthen ist, 2 Atome Säure auf 1 Atom Basis enthielt, so besteht sie aus $2C^{12}H^{10}+7O$. Ich habe sie in meinen Bemerkungen über diese Versuche *Meninsäure* genannt, von *μένειν*, zurückbleiben, aus dem Grunde, weil sie es war, die nach der Behandlung mit allen anderen Lösungsmitteln zuletzt zurückblieb. Nach der Behandlung mit kaustischem Kali und dem Wiederausfällen mit Säuren ist sie leichtlöslich in kohlensaurem und selbst essigsaurem Kali, und ihre Verbindungen mit Wasser und Basen gleichen vollkommen denen der Metagallussäure. Ich lege kei-

nen besonderen Werth auf dieses Resultat, ungeachtet ich alles gethan habe, was ich vermochte, um ein reines Product zu analysiren, und ich unterbrach diese Versuche, weil es sich zeigte, dass die Auffindung von Wegen, um die in dem schwarzen, kohlenähnlichen Rückstand enthaltenen 4 oder 5 verschiedenen, mit Basen verbindbaren Körper genau zu trennen, selbst wenn es geglückt wäre, mehr Zeit gekostet haben würde, als die Kenntniss von ihnen und ihrer Zusammensetzung, wenigstens für jetzt, werth gewesen wäre. Ich habe nur darauf aufmerksam machen wollen, dass diese schwarzen, in Alkali löslichen Rückstände nicht aus einem einzigen, von verschiedenen Säuren identischen Körper bestehen.

Destillations-Product der Benzoësäure.

F. d'Arcet *) hat gezeigt, dass, wenn man die Dämpfe der Benzoësäure über kirschroth glühendes Eisen leitet, sie sich in Kohlensäure und Benzin verwandelt. Bei stärkerer Hitze wird zugleich etwas Kohlenoxyd gebildet.

Von wasserfreiem benzoësauren Kali und arseniger Säure bildet sich auch Benzin bei der trocknen Destillation.

Destillations-Producte von Lipinsäure und Paralipinsäure.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 355, des Oléens und Elaëns oder der Producte der trocknen Destillation, die Fremy von den Säuren erhalten hatte, welche er Acide metaoléique und Acide hydroléique nennt. In der vollständigen, später publicirten Arbeit **) kommen verschiedene veränderte Angaben vor. Diese betreffen das specif. Gewicht des Elaëns in Gasform, dessen Unrich-

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 99.

**) Ann. de Ch. et de Phys. XLV, 143.

tigkeit ich im vorigen Jahresberichte anmerkte, und die Zusammensetzung seiner Verbindung mit Chlor.

Durch spätere Versuche hat er das specif. Gewicht des Elaëns in Gasform = 4,071 gefunden. Dies stimmt so nahe, als man erwarten kann, mit folgenden Verhältnissen überein:

4 Volumen gasförmiger Kohlenstoff	= 3,3712
8 Volumen Wasserstoffgas	= 0,5504
Verdichtet zu 1 Volum Elaëngas	= 3,9216.

Es enthält also nicht die doppelte Anzahl von einfachen Atomen, sondern nur 1 Aequivalent von jedem Element mehr, als das vorhergehende.

Die Zusammensetzung des Chlorürs ist nach ihm:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,64	9	55,3
Wasserstoff	9,04	18	9,0
Chlor . .	35,32	2	35,6.

Er gibt an, dass es aus gleichen Volumen Chlorgas und Elaëngas bestehe. Dies stimmt jedoch nicht mit dem letzteren specif. Gewicht, von dem er anführt, dass es mit dem reinsten Elaën, wie er es habe bereiten können, bestimmt worden sei. Aber es passt sehr wohl zu dem im letzten Jahresberichte angegebenen specif. Gewicht = 4,488; denn, wenn

9 Volumen Kohlengas	= 7,5852, und
8 Volumen Wasserstoffgas	= 1,3384
verdichtet werden zu 2 Vol. Elaën	= 8,9236,

so ist das specif. Gewicht des Elaëngases 4,4613, und das Chlorür besteht aus gleichen Volumen von beiden. Es ist dann das Chlorür des Radicals vom Valeron, S. 504.

Bei der Bildung des Chlorürs erfolgt die Ver-

bindung des Chlorgases mit dem Elaën sehr lebhaft, die Masse erhitzt sich, und es werden grosse Mengen Salzsäuregas entwickelt. Fremy erwähnt mit keinem Wort, was aus dem Kohlenstoff wird, denn, wenn das Chlorür unverändertes Elaën enthält, so ist nichts anderes gebildet worden durch die Wegführung des Wasserstoffs, und darüber hat Fremy kein Wort angeführt, was doch nicht unterbleiben durfte, um der Untersuchung die nöthige Glaubwürdigkeit zu geben.

Destillations-Producte von Caoutchouc.

Den Versuchen über die Destillations-Producte von Caoutchouc, welche ich im Jahresberichte 1837, S. 337, anführte, habe ich nun noch neue von Bouchardat*) hinzuzufügen. Er hat diese Destillation in etwas grösserem Maassstabe angestellt und die Producte in mehreren Vorlagen, die ungleich stark abgekühlt wurden, aufgesammelt. In den letzten am stärksten abgekühlten sammelte sich $1/16$ vom Gewicht des Caoutchoucs eines höchst flüchtigen Oels, und in der ersten $1/8$ eines mit diesem vermischten, weniger flüchtigen. Das flüchtigere war durchsichtig, gelblich, leicht, es verdunstete leicht in offener Luft und setzte bei -20^0 Krystalle ab.

In einem Destillations-Apparate mit stark abgekühlter Vorlage gab es bei $+10^0$ ein Oel ab, welches unter 0^0 kochte, bei -4^0 ein specif. Gewicht von 0,63 hatte, Schwefelsäure schwärzte und dadurch zerstört wurde. Es scheint von gleicher Beschaffenheit zu sein, wie das von Faraday untersuchte höchst flüchtige Oel und enthält

*) Journ. de Pharmac. XXIII, 454.

doppelt so viel Wasserstoffatome als Kohlenstoffatome.

Zwischen $+10^0$ und $+18^0$ ging von dem Oel ein anderer Körper weg, der in der Vorlage krystallisirte, aber schon bei -10^0 schmolz und bei $+14^0,5$ kochte. Bei -2^0 war sein specif. Gewicht $=0,65$. Auch er war CH^2. Bouchardat nennt ihn Caoutchèn.

Werden diese vermischten flüchtigen Oele mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so werden sie zerstört, die Säure schwärzt sich, und, überlässt man das Gemisch der Ruhe, so sammelt sich ein farbenloses Oel, welches von Säuren nicht mehr angegriffen wird, bei $+50^0$ kocht, bei $+15^0$ ein specif. Gewicht $=0,69$ hat und welches Bouchardat für Eupion hält.

Das Oel, welches sich in der ersten Vorlage gesammelt hat, ist ebenfalls ein Gemisch von mehreren, die ungleich flüchtig sind, alle aus CH^2 bestehen, und von denen einige durch Schwefelsäure zerstört werden, andere nicht.

Er destillirte dieses Oelgemisch mit Wasser und unterbrach, wenn aus den Dämpfen kein Oel mehr condensirt wurde, die Destillation, schied den nicht verflüchtigten Theil des Oels ab, destillirte ihn für sich und fing nur die zuletzt übergehende Hälfte zur Untersuchung auf. Dies nennt er Hévèn (von dem Gattungsnamen Hevea).

Es ist schwach gelblich, klar, riecht wenig brenzlich, schmeckt scharf, kocht bei $+315^0$, erstarrt nicht durch die stärkste Abkühlung, hat bei $+21^0$ ein specif. Gewich $=0,921$, und löst sich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es besteht ebenfalls aus CH^2. Salzbil-

der, concentrirte Schwefelsäure und selbst kaustische Alkalien wirken zersetzend darauf ein, wodurch braune, harzartige Massen entstehen. Aus der Verbindung mit Schwefelsäure scheidet sich nach einigen Tagen ein flüchtiges Oel von anderer Natur ab. Es ist klar, farblos, kocht bei $+228^0$ und wird nicht von Säuren und Alkalien angegriffen (vergl. Jahresb. 1837, S. 341).

Campher-Dämpfe über glühendes Eisen getrieben.

F. d'Arcet *) hat Campher in Dampfform über glühendes Eisen geleitet und dabei als Product ein gelbliches, flüchtiges Oel erhalten, dessen Geruch aromatisch und eigenthümlich ist, verschieden von dem des Camphers, und dessen beständiger Kochpunkt $= +140^0$ ist. Er fand es aus einer gleichen Anzahl von Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, nemlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	92,35	1	92,43
Wasserstoff	7,65	1	7,57.

Es hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Benzin, aber ganz andere Eigenschaften. Da sein specif. Gewicht in Gasform nicht bestimmt wurde, so ist man über die Anzahl der einfachen Atome, die in seine Zusammensetzung eingehen, in Ungewissheit.

Destillations-Producte von Harz.

Pelletier **) hat vorläufig Resultate von Untersuchungen über die Destillations-Producte von Harz mitgetheilt, welches auf die Weise zersetzt wurde, dass es geschmolzen in einen glühenden Cylinder von Gusseisen tropfen gelassen wurde.

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 110.

**) Ann. der Pharmac. XXIII, 350.

Er fand darunter 3 neue Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff nämlich:

Retinnaphta, $C^{14}H^{16}$ (die Atomzahl aus dem specif. Gewicht in Gasform abgeleitet), ist ein klares, aromatisch riechendes, flüchtiges Oel, von scharfem Geschmack, 0,86 specif. Gewicht, $+106^0$ Kochpuncte, welches bei -24^0 nicht erstarrt. Es wird weder von Kalium, noch Kali, noch Schwefelsäure angegriffen, aber durch Salzbilder zerstört, und gibt dabei neue Verbindungen.

Retinyl, $C^{18}H^{24}$, ist farblos, aromatisch riechend, aber wenig scharf schmeckend, kocht bei $+150^0$, wird nicht angegriffen von Kalium oder Schwefelsäure und viel schwieriger von Salzbildern, als die erstere.

Retinol, $C^{32}H^{32}$, ist fest und nicht weiter beschrieben.

Endlich hat er auch noch einen krystallisirenden, mit Naphtalin gleich zusammengesetzten, aber in den Eigenschaften davon verschiedenen Körper gefunden, welchen er *Metanaphtalin* genannt hat.

Destillations-Producte von kohlensaurem Kali mit Kohle.

Bekanntlich wird bei der Bereitung des Kaliums durch trockne Destillation von kohlensaurem Kali mit Kohle, ausser flüssigem metallischen Kalium, ein schwarzer Körper erhalten, welcher Kalium und Kohle enthält, und welcher nach Liebig's Versuchen auch erhalten wird, wenn man Kalium in Kohlenoxydgas erhitzt, wobei das Gas von dem Kalium verdichtet wird. Die Eigenschaften und Zersetzung dieses Körpers durch Wasser sind von Heller *) genauer studirt worden.

*) Journ. für pract. Chemie, XII, 193.

Heller's Versuche scheinen darzulegen, dass der schwarze Körper durch Einfluss von Wasser in ein rothes Salz aus Kali und einer neuen Säure zersetzt wird, welche Säure er nach der Eigenschaft, mit Basen rothe Verbindungen zu bilden, *Rhodizinsäure*, von *ῥοδίζειν*, roth werden, genannt hat *). Das so gebildete rhodizinsaure Kali verwandelt sich in Auflösung in kurzer Zeit in ein Gemisch von krokonsaurem und oxalsaurem Kali, und geht in diese fast augenblicklich über, wenn man die Lösung mit Kalihydrat vermischt. Diese Producte entstehen sowohl aus dem schwarzen Körper, welcher bei der Erhitzung von Kalium in Kohlenoxydgas gebildet wird, als auch aus dem, welcher sich bei der Bereitung des Kaliums erzeugt, die also identisch sind. — Ich werde hier nun anführen, was er über die 3 Stoffe, den schwarzen Körper aus Kohlenoxyd und Kalium, die Rhodizinsäure und die Krokonsäure, angegeben hat.

1. *Der schwarze Körper*, welchen Heller vielleicht zu voreilig als Kohlenoxydkalium betrachtet, wird rein erhalten, theils durch directe Verbindung von Kalium mit Kohlenoxydgas, wobei, zufolge Heller's Versuchen, das Kalium sich nicht immer auf dem Glase ausbreitet, wie Liebig fand, was natürlich auf der ungleichen Natur des Glases beruht; (wenn sich das Kalium nicht ausbrei-

*) Heller hat sie eigentlich *Rhodizonsäure* genannt, durch Ableitung von *ῥοδίζω*; die Ableitung muss jedoch richtiger von dem Infinitiv geschehen, wodurch der abgeleitete Name weniger schwer wird. Daher die kleine Aenderung, welche ich in seiner Benennung gemacht habe.

tet, so ist es schwierig, dasselbe im Innern völlig mit Kohlenoxydgas gesättigt zu bekommen); theils, wenn man bei der Kaliumbereitung das aus der kupfernen Vorlage ausströmende Gas durch grössere Portionen von abgekühltem Petroleum, in wenigstens 2 auf einander folgenden Flaschen vertheilt, streichen lässt, worin er sich dann absetzt, völlig rein in der zweiten und etwas mit Kalium vermischt in der ersten.

Die grössere Menge, welche sich in der Vorlage sammelt, ist schwieriger völlig von Kalium zu scheiden. Man sucht daraus, so vollständig wie möglich, alle Kugeln von Kalium aus und zerreibt dann den Rest in einem Mörser mit Petroleum. Das Kalium wird dabei zu Platten ausgedrückt, die nun leichter sichtbar werden und ausgelesen werden können. Der schwarze Körper verwandelt sich dabei in ein Pulver, welches man mittelst Petroleum abschlämmt und darin absetzen lässt. Eine Operation, die Heller auch für den auf die beiden ersteren Weisen erhaltenen schwarzen Körper empfiehlt. Heller behauptet auch, dass man durch einen grossen Ueberschuss von Kohle im Verhältniss zur Pottasche dahin gelangen könne, bei der Reduction nur dieses Product in der Vorlage zu bekommen, ohne Einmischung von freiem Kalium. Wenn man dann kein Petroleum in der Vorlage hat, so kann man es in grosser Menge rein erhalten, aber ohne Petroleum ist es gefährlich die Masse zu behandeln, indem sie beim Herausnehmen leicht explodirt.

Heller führt ausserdem an, dass die aus der Vorlage erhaltene schwarze Masse noch eine andere Substanz eingemengt enthalte, deren Natur

noch unbekannt ist, und die beim Auflösen die Bildung einer dunkelbraunen extractartigen Verbindung veranlasst, die aus der reinen Kohlenoxydverbindung nicht erhalten werden soll, indem sich diese ohne Rückstand in Wasser auflöst, während der unbekannte Körper dagegen auch Kohle zurücklässt.

Der schwarze Körper setzt sich nach dem Schlämmen aus dem Petroleum als Pulver ab; man lässt dieses auf einem Filtrum abtropfen presst es dann zwischen Löschpapier, so gut wie es möglich ist, aus, übergiesst es darauf mit starkem Alkohol, legt es, nachdem dieser eine Weile darauf eingewirkt hat, auf ein Filtrum und wäscht es darauf so lange mit Alkohol, als dieser noch alkalisch durchgeht. Ausser dem Petroleum zieht der Alkohol auch den Ueberschuss von Kalium aus, indem sich dieses in Hydrat verwandelt, so wie das extractähnliche Product von der unbekannten Kohlenverbindung, welches sich in Alkohol löst und ihn braun färbt. Sobald der durchgehende Alkohol farblos geworden und nicht mehr alkalisch ist, ist das Waschen vollendet. Dann breitet man die Verbindung auf Glas oder Porcellan dünn aus und überlässt sie der Einwirkung der Luft, worin der Alkohol abdunstet und die Feuchtigkeit derselben die Masse oxydirt zu festem rhodizinsauren Kali, welches in dünneren Theilen granatroth, in dickeren aber so dunkelroth ist, dass es schwarz aussieht, und gewöhnlich ist es dann gleichzeitig krystallinisch. Versucht man, den schwarzen Körper in flüssigem Wasser sich oxydiren zu lassen, so kann man, besonders wenn nicht aller Ueberschuss von Kali durch den

Alkohol weggewaschen worden ist, das rhodizinsaure Kali schwierig bekommen, weil es während der Verdunstung so leicht in krokonsaures Kali übergeht, und bei überschüssigem Kali geschieht dies augenblicklich. — Inzwischen, wenn die Masse mit Alkohol so ausgewaschen ist, dass zugleich kein freies Kalihydrat gebildet wird, so geschieht die Verwandlung des schwarzen Körpers unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffgas, und man bekommt eine rothgelbe Auflösung von rhodizinsaurem Kali, so wie ein carmoïsinrothes Pulver, welches eine ungelöst gebliebene Portion desselben Salzes ist, die sich in mehr hinzugefügtem Wasser auflöst. Heller gibt an, dass anfänglich Kohlenwasserstoff und darauf Kohlenoxydgas erhalten werde, welches mit blauer Flamme verbrenne. Wenn dies richtig beobachtet ist, so setzt es zwei verschiedene vorgehende Veränderungen voraus, von denen die erste Kohlenwasserstoff, und die letztere, auf schwächeren Verwandtschaften beruhende, erst nachher Kohlenoxydgas hervorbringt, welche im entgegengesetzten Fall, wenn sie von derselben Art von Zersetzung herrührten, vermischt und nicht getrennt erhalten werden müssten.

Ueber dieses Kohlenwasserstoffgas gibt E. Davy*) an, dass es sich in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung von allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffarten unterscheide. Es brennt mit einer leuchtenderen Flamme, als ölbildendes Gas. Mit Chlorgas vermischt, explodirt es heftig, auch im Dunkeln, es gibt dabei ein röthli-

*) Annal. der Pharmac. XXIII, 144.

ches Licht und setzt Kohle ab. Von Wasser kann es zu einem gleichen Volum aufgelöst und durch Wärme daraus wieder unverändert ausgetrieben werden, wodurch es von anderen, gleichzeitig entwickelten brennbaren Gasarten geschieden werden kann. Ueber Quecksilber aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung. Zu seiner Verbrennung erfordert es $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas, womit es 2 Volumen Kohlensäuregas und ein wenig Wasser liefert. Daraus folgt, dass es aus 1 Volum gasförmigen Kohlenstoff und 1 Volum Wasserstoffgas besteht; denn 1 Volum Kohlengas verbindet sich mit 2 Volumen Sauerstoffgas zu 2 Volumen Kohlensäuregas, und 1 Volum Wasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas zu Wasser; es ist also $= CH$, und es enthält von jedem Element 1 Volumen, verdichtet zu 1 Volum Kohlenwasserstoff. — Man könnte vermuthen, es sei das Radical der Ameisensäure, was bei einer zukünftigen Untersuchung seines Verhaltens in niedrigerer Temperatur zu anderen Körpern, z. B. zu Chlor, Brom, u. s. w., zu ermitteln sein dürfte. — Ich muss bemerken, dass von Faraday ein Gas von gleicher Zusammensetzung bei der Destillation von Oelen erhalten und beschrieben worden ist; aber dieses Gas enthält auf jedes Volum 3 Volumen Kohlengas und 3 Volumen Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Volum, so dass es also von dem vorhergehenden eine polymerische Modification ist.

In der rothgelben Auflösung, die durch Einwirkung von Wasser auf den von allem freien Kalium befreiten Körper gebildet wird, ist kein krokonsaures oder oxalsaures Kali enthalten, was

man leicht durch Eintropfen einer kleinen Menge eines Kalksalzes erkennt, indem dieses keine oxalsaure Kalkerde fällt, sondern einen rothen, in freier Säure, so wie auch in vielem Wasser auflöslichen Niederschlag. Und kocht man die Flüssigkeit sogleich schnell ein, so kann man den grösseren Theil des rhodizinsauren Kalis unverändert wieder erhalten. Wird sie aber langsam verdunstet, so färbt sie sich gelb, und enthält bald keine Rhodizinsäure mehr.

2. *Rhodizinsäure.* Um diese Säure darzustellen, vermischt man concentrirten Alkohol mit wenig Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, damit sie keine Weinschwefelsäure bilde. Dann setzt man trocknes rhodizinsaures Kali hinzu, so lange dieses durch Erwärmung und Umschütteln mit der Flüssigkeit seine Farbe verliert. Dabei wird dieses in schwefelsaures Kali verwandelt und die Säure löst sich in dem Alkohol. Hat man einen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugesetzt, so kann diese mit ein wenig Barytwasser ausgefällt werden, mit dessen Zusatz man aufhört, wenn der Niederschlag völlig roth wird, wiewohl ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure keinen Nachtheil herbeiführt. Die Flüssigkeit ist farblos und setzt beim Verdunsten wasserhaltige Rhodizinsäure in farblosen Nadeln und Körnern ab, die dann unverändert aufbewahrt werden können. Auch lässt sich ihre Auflösung in Alkohol unverändert aufbewahren. Die Krystalle vertragen $+100^{\circ}$, aber bei einer höheren Temperatur werden sie zuerst schwarzgrau, darauf zersetzt und ohne Rückstand verflüchtigt. Was hierbei aus

der Säure entsteht, ist nicht untersucht worden. Sie schmeckt säuerlich, zusammenziehend, ist geruchlos, löst sich leicht und ohne Farbe in Wasser, Alkohol und Aether, und röthet Lackmuspapier. Ein Tropfen, auf der Haut oder auf Papier verdunstet, hinterlässt einen rothen Fleck, der weggewaschen werden kann. Von concentrirten Säuren wird sie zerstört.

Diese farblose Säure bildet mit Basen rothe Salze, und ihre Lösung in Alkohol gibt mit den Chlorüren, Hydraten und essigsauren Salzen von Erden und Metalloxyden rothe Niederschläge.

Heller hat einige Versuche zur Analyse dieser Säure angestellt, so wie sie in den Verbindungen mit Bleioxyd und Kali enthalten ist. Diese Versuche weisen aus, dass sie keinen Wasserstoff enthält. Seine Analyse des Bleisalzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	4,6697	3	4,667
Sauerstoff	16,4248	8	16,285
Blei . . .	78,9055	3	79,048.

Wenn für 3 Atome Blei 3 Atome Sauerstoff abgezogen werden, so bleiben für die Säure 3 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Sauerstoff übrig, und dies macht:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	3	31,443
Sauerstoff	5	68,557.

Atomgewicht = 729,314. = C^3H^5.

Die Analyse des Kalisalzes gab 1 Atom Rhodizinsäure und 2 Atome Kali, so dass diese Säure in ihren Sättigungsverhältnissen der Phosphorsäure und Arseniksäure folgt, die auch 5 Atome Sauerstoff enthalten. — Das Bleisalz war also basisch.

Heller, der Liebig's Vermuthung dass der schwarze Körper 2K + 7C sein könne, für entschieden annimmt, erklärt die Bildung der Rhodizinsäure auf folgende Weise: 2 Atome Kalium werden auf Kosten des Wassers zu Kali oxydirt, dabei entwickeln sich 4 Atome Wasserstoffgas, die mit 2 Atomen Kohlenstoff ölbildendes Gas liefern, und darauf kommen 2 Atome Kohlenoxydgas. Es gehen also von 7C 4 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff ab, worauf 3 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Sauerstoff, verbunden mit 2 Atomen Kali, übrig bleiben. Wenn aber E. Davy's eben angeführte Analyse des brennbaren Gases richtig ist, so ist dieser Verlauf der Zersetzung unrichtig, und vielleicht ist auch der schwarze Körper nicht so zusammengesetzt, wie Heller angenommen hat.

Die rhodizinsauren Salze werden auf mehrfache Weise dargestellt, theils durch unmittelbare Sättigung der Säure, theils durch doppelte Zersetzung. Die von Heller vorzüglich in Anwendung gebrachte Art ist, die Säure in Alkohol zu lösen, und durch directe Sättigung oder durch Zusatz von essigsauren Salzen oder Chlorverbindungen sie aus dem Alkohol, worin sie grösstentheils unlöslich sind, auszufällen. Diese Salze sind roth. In fein zertheiltem Zustande sind sie noch schön karminroth, in concentrirterem Zustande ist die Farbe so dunkel, dass sie braun oder fast schwarz werden, aber sie werden durch Zerreiben wieder roth. Durch den Druck mit einem polirten Körper nehmen mehrere von ihnen einen grünlichen Metallglanz an, ähnlich den

Flügeldecken der grünen Käfer. Ihre Auflösung in Wasser ist rothgelb. Die Salze mit Alkali oder einer alkalischen Erde verwandeln sich, in Wasser aufgelöst, allmälig in ein Gemisch von krokonsaurem und oxalsaurem Salz. Die übrigen erleiden diese Veränderung nicht. In trockner Gestalt können sie alle unverändert aufbewahrt werden, wobei sie nur etwas dunkler werden. Licht hat auf sie keinen Einfluss. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, sie schwärzen sich, zeigen selten eine Verglimmungs-Erscheinung, und lassen ein durch Kohle geschwärztes kohlensaures Salz zurück, wenn die Base ein Alkali oder eine alkalische Erde war, und von Metallsalzen bleibt bisweilen das Metall reducirt zurück. Die Destillations-Producte sind im Uebrigen nicht genauer untersucht. Verschiedene von diesen Salzen sind im Wasser löslich, durch dessen Verdunstung sie jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können. Wenige von den Salzen mit stärkeren Basen lösen sich in Alkohol und Aether, aber viele von den Metalloxydsalzen werden von Alkohol aufgelöst. Alle, welche Wasser enthalten, verlieren es beim Trocknen bei $+100^{\circ}$. Durch alle stärkere Säuren werden sie zersetzt, wobei die Farbe verschwindet, indem dann die Säure frei wird.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}^2C^5O^5$, wird auf die angeführte Weise erhalten, nach welcher es theils ein rothes, theils ein braunes Pulver und theils schwarze, ins Grüne spielende, krystallinische Körner bildet, aber doch immer dasselbe Salz nur in ungleichem Aggregations-Zustand ist. Es ist geruch- und geschmacklos, färbt den Speichel roth-

gelb, fühlt sich zart an, löst sich leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung in Wasser wird allmälig blasser und gelb, oder, wenn sie sehr verdünnt war, selbst farblos, worauf sie nur krokonsaures und oxalsaures Kali enthält. Es sind dazu oft nur wenige Stunden nöthig. Ueberschuss von Kali oder Zusatz von Ammoniak bewirkt den Uebergang in wenig Augenblicken. Das letztere gilt von allen rhodizinsauren Salzen.

Das *Natronsalz* ist dunkler roth als das Kalisalz und trocken chocoladebraun.

Das *Lithionsalz* ist noch dunkler. Seine Lösung setzt bei dem Uebergange in krokonsaures Salz ein leichtes violettes Pulver ab.

Das *Ammoniaksalz* ist eben so dunkelroth wie das vorhergehende. Es wird am besten erhalten mit kaustischem Ammoniak, welches aus der Lösung der freien Säure in Alkohol das Salz unlöslich abscheidet. Es ist leichtlöslich in Wasser und verwandelt sich in dieser Lösung eben so, wie die vorhergehenden.

Das *Barytsalz* bekommt man schön karminroth, wenn die Lösung der Säure in Alkohol mit Chlorbarium vermischt wird, worauf es sich nach einer Weile absetzt. Auf ein Filtrum genommen und getrocknet zeigt es einen schön grünen Metallglanz. Wird es mit Barytwasser gefällt, so ist es dunkler roth, und am dunkelsten, wenn es aus Chlorbarium durch das im Wasser aufgelöste Kalisalz gefällt wird. In Wasser ist es unlöslich. Mit Barytwasser übergossen verwandelt es sich in krokonsaure und oxalsaure Baryterde.

Das *Strontiansalz* ist karminroth und in Be-

treff der Farbe das schönste von allen, wenn die Lösung der Säure in Alkohol mit Chlorstrontium gefällt wird. Auch das aus der Lösung des Kalisalzes in Wasser mit Chlorstrontium gefällte ist schön und wird grün beim Trocknen. Es ist etwas löslich in Wasser.

Das *Kalksalz* ist blutroth, löst sich in Wasser aber nicht in Alkohol.

Das *Talkerdesalz* ist granatroth, leichtlöslich in Wasser und Alkohol.

Das *Thonerdesalz* ist ein braunes, unlösliches Pulver.

Die *Salze* der *Beryllerde* und *Zirkonerde* werden erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit den noch feuchten Hydraten der Erde sättigt. Beide lösen sich nicht unbedeutend in Wasser und Alkohol und werden durch Verdunsten gewonnen. Sie sind tief granatroth, das erstere bis in's Graubraune.

Das *Ceroxydsalz* löst sich in Alkohol, wenn man die Alkohollösung der Säure mit Ceroxyd vermischt, und bleibt nach dem Verdunsten in Gestalt einer purpurrothen Masse zurück.

Die *Salze* von *Manganoxydul*, *Zinkoxyd*, *Kobaltoxyd* und *Nickeloxyd* werden auf gleiche Weise dargestellt, oder auch mit den essigsauren Salzen dieser Basen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich. Die Lösung ist gelb, aber das trockne Salz roth oder braun. Das letztere findet mit dem Nickelsalze statt.

Die *Salze* der *Eisenoxyde* sind in Alkohol und Wasser mit brauner Farbe löslich.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b^3C^3O^5$, fällt karmoisin-

roth gefärbt nieder, wenn eine Lösung des Kalisalzes in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, aber es wird, nachdem es sich zusammenbegeben hat, chocoladebraun. Es löst sich nicht in Wasser oder Alkohol. Wie es sich zu der Lösung der Säure in Wasser oder Alkohol verhält, ist nicht versucht; das neutrale Salz ist also unbekannt.

Das *Wismuthoxydsalz*, durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Wismuthoxyd dargestellt, fällt gelb nieder, und ist wahrscheinlich nicht mehr rhodizinsaures Salz.

Die *Salze* der *Zinnoxyde* fallen kermesroth nieder, lösen sich etwas in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Das *Uranoxydsalz* ist ein blutrothes Pulver und leichtlöslich in Alkohol und Wasser.

Das *Kupferoxydsalz* ist chocoladebraun, kann durch doppelte Zersetzung gefällt werden, aber es löst sich dabei ziemlich viel in Wasser auf.

Das *Silberoxydsalz* ist dunkelbraun und wird in der Luft schwarz. Es löst sich etwas in Wasser.

Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, kermesroth nieder, wird aber bald braun und darauf gelb. Es löst sich nicht in Wasser und Alkohol. Das *Quecksilberoxydsalz* verhält sich eben so.

Titanoxydhydrat und *Telluroxyd* werden von der Lösung der Säure in Alkohol aufgelöst, und nach der Verdunstung bleibt ein rother Rückstand.

Mit *vegetabilischen Salzbasen* bildet die Rhodizinsäure hyacinthrothe, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe lösliche Salze.

3. *Krokonsäure.* Diese Säure bildet sich, wie wir sahen, wenn in Wasser aufgelöstes rhodizinsaures Alkali einige Stunden lang stehen gelassen und besonders wenn die Auflösung langsam verdunstet wird, wobei dann aus den Bestandtheilen der Rhodizinsäure Krokonsäure und Oxalsäure entstehen. Nur die rhodizinsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde als Basis enthalten, erleiden diese Veränderung in ihrer Auflösung in Wasser. Ich habe erwähnt, dass freies Alkali die Veränderung so gut, wie augenblicklich bewirkt. Die Salze, welche sich für sich selbst nicht verändern, erleiden diese Veränderung, wenn man ihnen Kalihydrat, Barytwasser, kaustisches Ammoniak, u.s.w. zusetzt.

Die Erklärung des Verlaufs dabei folgt natürlicherweise aus der Kenntniss der Zusammensetzung dieser Säuren. Aber die Menge und Beschaffenheit der Producte ist noch nicht so untersucht worden, dass darüber eine Berechnung gemacht werden kann. Heller hat allerdings eine Erklärung davon gegeben; aber diese scheint nicht annehmbar zu sein. Von 3 Atomen rhodizinsaurem Kali entstehen nach seinen, durch einige quantitative Versuche jedoch nicht unterstützten Angaben, 1 Atom krokonsaures Kali, und 2 Atome oxalsaures Kali. Die Krokonsäure besteht aus 5 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Sauerstoff, und sättigt 1 Atom Basis. Aus der aufgestellten Vergleichung ergibt sich:

1 At. krokonsaures Kali	$= \dot{K} + 5C + 4O$
2 At. oxalsaures Kali	$= 2\dot{K} + 4C + 6O.$
zusammen	$= 3\dot{K} + 9C + 10O.$

Wenn von 3 At. rhodizins. Kali $= 6\dot{K} + 9C + 15O$
jene $= 3\dot{K} + 9C + 10O$

abgezogen werden, so bleiben $= 3\dot{K} \quad + 5O$.

Diess ist also die Hälfte der Base in Gestalt von Hydrat, und $1/3$ vom Sauerstoff, wovon Heller vermuthet, dass er in Gestalt von Sauerstoffgas frei werde. Wenn aber weder er noch ein Anderer bemerkt, dass sich dabei Gas entwickelt, so ist die unwahrscheinliche Entwickelung von Sauerstoffgas ziemlich sicher ein falscher Schluss. Heller führt an, dass in Sauerstoffgas die Veränderung langsamer erfolge als in einem verschlossenen Gefäss, in welchem die Flüssigkeit sich nicht in Berührung mit der Luft befindet. Er führt keine Beobachtung an, ob das Sauerstoffgas oder die Luft dabei ihr Volum verändern. Gmelin gibt an, dass die Mutterlauge, aus welcher das krokonsaure Kali angeschossen ist, auch kohlensaures Kali enthalte. Da er den schwarzen Körper nicht kaliumfrei hatte, so ist nicht zu entscheiden, ob die Kohlensäure darin ein Product der Zersetzung der Rhodizinsäure, oder ob sie aus der Luft nachher aufgenommen worden ist. Heller gibt nicht an, dass die Flüssigkeit freies Kali enthalte, was doch nach seiner Betrachtungsweise der Umsetzung der Fall sein müsste. Die durch überschüssige Basis augenblicklich bewirkte Zersetzung scheint dafür zu sprechen, dass die Rhodizinsäure dabei in 3 andere Säuren des Kohlenstoffs, Krokonsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt werde. Aber ohne eine genaue Untersuchung des Vorganges, ob z. B. Sauerstoff absorbirt wird, und der relativen Quantitäten der Producte, die dabei entste-

hen, kann weder die Bildung der Krokonsäure, erklärt, noch die Zusammensetzung der Rhodizinsäure als richtig betrachtet werden. — Heller hat einige vorher nicht dargestellte krokonsaure Salze untersucht und beschrieben, nämlich:

Das *Natronsalz* schiesst schwierig in hellgelben rhomb. Prismen an, und löst sich etwas in Alkohol.

Das *Lithionsalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trocknet zu einer gelben, in Alkohol löslichen Salzmasse ein.

Das *Ammoniaksalz* ist röthgelb, schiesst während der freiwilligen Verdunstung in Tafeln an, die sich zu Warzen zusammengruppiren. In der Wärme krystallisirt es schwierig. In Alkohol löst es sich auf.

Das *Barytsalz* fällt in Gestallt eines gelben unlöslichen Pulvers nieder.

Das *Strontiansalz* setzt sich aus einem Gemisch der Säure mit dem Chloride in blättrigen Krystallen ab, in Wasser löslich.

Das *Kalkerdesalz* setzt sich auf gleiche Weise in platten Prismen ab, die schwerlöslich in Wasser sind.

Das *Talkerdesalz* ist löslich in Wasser und krystallisirt.

Die *Salze* der *Thonerde*, *Beryllerde* und *Zirkonerde* sind löslich in Wasser und Alkohol; die beiden letzteren krystallisiren.

Das *Ceroxydsalz* ist schwerlöslich in Wasser und fällt zu einem geringen Theil nieder, wenn es durch Vermischung von Ceriumchlorid mit krokonsaurem Kali gebildet wird. Aus Doppelsalzen von Ceriumchlorid mit Chlorkalium oder

Chlorammonium gibt krokonsaures Kali einen reichlichen gelben Niederschlag.

Die *Salze* von *Manganoxydul*, *Eisenoxydul*, *Eisenoxyd*, *Kobaltoxydul*, *Nickeloxydul* und *Zinkoxyd* sind alle in Wasser und Alkohol löslich und werden krystallisirt erhalten. Sie sind, mit Ausnahme des Zinksalzes, welches gelb ist, von dunkel gelbbrauner, ins Blaue schimmernder Farbe.

Das *Kadmiumsalz* ist gelb und unlöslich. Die *Salze* von *Bleioxyd*, *Wismuthoxyd* und *Zinnoxydul* ebenfalls, letzteres jedoch etwas löslich in Wasser. Das *Zinnoxydsalz* schiesst in gelben Krystallen an, in Wasser und Alkohol löslich; das *Uranoxydsalz* in rothgelben Krystallen, die sich in Wasser und Alkohol lösen. Das *Kupferoxydsalz* ist löslich und schiesst in braunen, ins Blau-Violette schimmernden Krystallen an, die sich in Wasser und Alkohol lösen. Die *Salze* der *beiden Oxyde* von *Quecksilber* sind gelbe, unlösliche Niederschläge.

Das *Silberoxydsalz* fällt in Gestalt eines rothgelben, am Licht dunkel werdenden Pulvers nieder. Im Wasser etwas löslich.

Das *Antimonoxydsalz* fällt als ein gelbes Pulver nieder, wenn das Chlorid durch krokonsaures Kali zersetzt wird.

Mit den *Pflanzenbasen* bildet die Krokonsäure gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, von denen die von Morphin, Strychnin, Chinin, Cinchonin und Emetin krystallisiren. Die von Atropin und Veratrin krystallisiren nicht. Andere sind noch nicht dargestellt worden *).

*) Gerade, als sich dieses unter der Presse befand, theilte

Verschiedene Pflanzen und deren Theile sind analysirt worden. Winkler *) hat die reifen Samenkapseln eines Mohns mit blauem Samen untersucht; Marquart **) den Saft aus Musa rosacea; Geiseler ***) und Brandes ****) den sogenannten Birkensaft; Rabenhorst †) die Wurzel von Myrica Gale; Wittstein ††) die Wurzel von Aristolochia antihysterica, und Gardes †††) die frischen Schösslinge von Juniperus Sabina. Pflanzenanalysen.

---

mir Hr. Thaulow mit, dass er unter Liebig's Leitung das rhodizinsaure Bleioxyd analysirt und es aus $\dot{P}b^3C^7O^7$ zusammengesetzt gefunden habe. — Ein Atom Rhodizinsäure zerfällt also gerade auf in 1 Atom Krokonsäure und 1 Atom Oxalsäure.

*) Buchn. Repert. Z. R. IX, 1.

**) Ebendas. S. 289.

***) Journ. für pract. Chemie, XI, 337.

****) Ebendas. S. 449.

†) Pharmac. Centralblatt, 1837, S. 118.

††) Ebendas. S. 150.

†††) Ebendas. S. 860.

Thierchemie.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des phosphorhaltigen Gehirnfetts.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1836, S. 442, der Untersuchung von Couërbe über das in dem Gehirnmarke enthaltene Fett, aus der hervorging, das dieses Fett nicht nur Phosphor, sondern auch Schwefel und Stickstoff enthält. Eine so vielfache Zusammensetzungsweise unter einfachere Ansichten zurück zu führen, scheint im ersten Augenblick nicht leicht zu sein. Die Aehnlichkeit, welche in den äusseren Eigenschaften das Sulfonaphtalid, S. 471, mit dem pulverförmigen Gehirnfett, dem Cerebrot, hat, ist überraschend und veranlasste mich, die Zusammensetzung des letzteren, nach der von Couërbe angegebenen Analyse, in genauere Erwägung zu ziehen, besonders da wir aus Mitscherlich's Versuchen mit dem Benzin wissen, dass dieser Körper ausser dem Sulfobenzid auch ein Nitrobenzid gibt, in welchem derselbe Kohlenwasserstoff ($C^{12}H^{10}$), der in dem Sulfobenzid enthalten und darin mit 1 Atom $\ddot{S}$ verbunden ist, $\ddot{\bar{N}}$ aufnimmt, und also ein Beispiel einer entsprechenden Stickstoffverbindung abgibt, dass also die Gehirnfette aus bestimmten Verbindungen zwischen analogen Körpern, in denen Schwefel, Stickstoff und Phosphor auf eine gleiche Weise enthalten wären, ausgemacht werden könnten.

In dem von Couërbe analysirten Gehirnfett enthält der Kohlenwasserstoff 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Kohlenstoff. Bei der Berechnung würde sich dann sogleich zeigen, ob die Analyse mit der Hypothese nicht in Uebereinstimmung ist, dadurch dass entweder der Kohlenwasserstoff, welcher mit einem jeden der organischen Oxyde verbunden wäre, keine gleiche Anzahl von Atomen von CH^2 habe, oder dass eins oder mehrere von diesen übrig blieben oder fehlten, wenn man den Kohlenwasserstoff in allen als aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehend betrachten könnte. Aber diese Probe, welche ein entscheidender Beweis gegen die Hypothese gewesen wäre, hat die Analyse bestanden. Diese Uebereinstimmung mit der Hypothese, wiewohl sie nothwendig ist, um nicht sogleich die letztere zu verwerfen, ist jedoch nicht allein ein Beweis für ihre Richtigkeit, und ich kann daher diese Ideen hier nur als Vermuthung aufstellen. Nimmt man an, dass das Cerebrot aus 3 unorganischen Oxyden bestehe, nämlich $\ddot{S}$, $\ddot{P}$ und $\ddddot{N}$, und dass jedes derselben verbunden sei mit 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs $= C^{20}H^{40}$, und dass es von diesen 2, 3 und 4 enthalte, so bekommt man folgende Aufstellung:

$$
\begin{array}{lllllll}
2\text{ At. } C^{20}H^{40} + \ddot{S} & = 40C & + 80H & + 2S & & & + 4O \\
3\text{ At. } C^{20}H^{40} + \ddot{P} & = 60C & + 120H & & + 3P & & + 6O \\
4\text{ At. } C^{20}H^{40} + \ddddot{N} & = 80C & + 160H & & & + 8N & + 16O \\
\hline
1\text{ At. Cerebrot} & = 180C & + 360H & + 2S & + 3P & + 8N & + 26O.
\end{array}
$$

Sie stimmt mit Couërbe's Analyse auf folgende Weise überein:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,818	180	67,77
Wasserstoff	11,100	360	11,06
Stickstoff	3,399	8	3,49
Schwefel	2,138	2	1,98
Phosphor	2,332	3	2,90
Sauerstoff	13,213	26	12,80.

Diese Uebereinstimmung kann man wirklich bewundernswerth nennen. Der Umstand, dass der Phosphor darin nur zu 1 Atom und also zu ½ Aequivalent eingeht, ist hinkend, weil er hier einen saureren Körper vorstellt, als man in der Verbindung vermuthen sollte. Aber es verdient bemerkt zu werden, dass der Sauerstoff wahrscheinlich in allen diesen zwischen dem unorganischen und organischen Radical getheilt ist, so dass die rationelle Formel z. B. $C^{20}H^{40}O + \dot{S}$, $C^{20}H^{40}O + \dot{P}$ und $C^{20}H^{40}O + \ddot{N}$ sein kann, und dadurch bekommt die Zusammensetzung mehr Analogie mit der unorganischen, wiewohl das Aequivalent-Verhältniss des Phosphors immer ungewöhnlich bleibt. Verdoppelt man das Atomgewicht in den beiden ersten, so wird die Zusammensetzung:

$$C^{40}H^{80}O^{2} + \ddot{S} \text{ und}$$
$$C^{40}H^{80}O^{2} + \text{P};$$

aber dies entspricht nicht gut der dritten und erfordert auf das Ganze ein verdoppeltes Atomgewicht, wenn 3 Atome der Phosphorverbindung darin enthalten sein sollen.

Couërbe's Analyse des Stearoconnots setzt andere, aber doch nicht unwahrscheinliche Verhältnisse voraus, wie folgendes Schema ausweist:

$$1\ \text{At. v. } C^{12}H^{24}O + \dddot{S} = 12C + 24H + 2S + 3O$$
$$1\ \text{At. v. } C^{12}H^{24}O + \ddot{\bar{P}} = 12C + 24H + 2P + 3O$$
$$5\ \text{At. v. } C^{24}H^{48}O + 2\ddot{N} = 120C + 240H + 20N + 25O$$
$$1\ \text{At. Stearoconnot} = 144C + 288H + 2S + 2P + 20N + 31O.$$

Die Vergleichung mit der Analyse gibt folgende Resultate:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,832	144	59,597
Wasserstoff	9,246	288	9,734
Stickstoff	9,352	20	9,585
Schwefel	2,030	2	2,178
Phosphor	2,420	2	2,123
Sauerstoff	17,120	31	16,783.

Hier liegt etwas Hinkendes in der Stickstoffverbindung, aber es kann dies auf einer unrichtigen hypothetischen Aufstellung beruhen, weil es denkbar wäre, dass das letzte Glied zusammengesetzt ist aus:

$$6\ \text{At. } C^{12}H^{24}O + \dddot{\bar{N}} = 72C + 144H + 12N + 24O$$
$$4\ \text{At. } C^{12}H^{24}O + \bar{N} = 48C + 96H + 8N$$
$$= 120C + 240H + 20N + 24O,$$

was nur um 1 Atom Sauerstoff von den angenommenen 5 Atomen in der Aufstellung abweicht und den Sauerstoffgehalt im Ganzen kaum um ½ Procent vermindert; und vielleicht ist diese Ansicht die wahrscheinlichere, weil wir wissen, dass auch das Benzin eine entsprechende Verbindung von $C^{12}H^{10} + \bar{N}$ liefert.

Die zwei isomerischen Arten von Gehirnfett, welche Couërbe analysirt und Eléencephol und Cephalot genannt hat, stimmen sehr wohl mit der Idee überein, dass sie mit dem Cerebrot eine gleiche Zusammensetzung haben, aber auf jedes

Atom von $C^{20}H^{40}$ ein Atom Sauerstoff mehr. Die grösste Abweichung zwischen dem Resultat der Analyse und der Rechnung (die ich hier nicht aufstelle), liegt darin, dass der Versuch 66,36 Procent Kohlenstoff gegeben hat, während die Rechnung nicht mehr als 65 Procent voraussetzt. Vielleicht kann es auch, im Fall die Analyse absolut richtig wäre, was wohl nicht mit Zuverlässigkeit anzunehmen ist, der Fall sein, dass einige der darin eingehenden Verbindungen sich auf denselben Oxydationsgrade wie im Cerebrot befinden, wodurch der Sauerstoffgehalt kleiner und der Kohlenstoffgehalt grösser wird.

Ich muss inzwischen noch einmal bemerken, dass ich mit dieser Darstellung nur habe andeuten wollen, wie es vielleicht sein kann, nicht wie es wirklich ist. Dazu bedarf es einer viel grösseren Kenntniss der organischen Verbindungsweisen, als wir uns bis jetzt erworben haben.

Blut und dessen Bestandtheile. Fibrin und Albumin.

Ueber die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins ist von Mulder*) eine ausführliche und wichtige Arbeit mitgetheilt worden. Seine Analysen haben zuerst gezeigt, dass Fibrin und Albumin sehr nahe gleiche Zusammensetzung haben, aber da er gefunden zu haben glaubte, dass sie verschiedene Sättigungscapacität haben, leitete er daraus für sie verschiedene Zusammensetzungsformeln ab, in welche er ebenfalls nicht den Schwefel, welchen sie wesentlich enthalten, aufnahm. Bei Fortsetzung der Versuche, die noch nicht publicirt worden sind, gelangte er zu anderen und sehr

*) Poggend. Ann. XL, 253.

merkwürdigen Resultaten, die er die Güte hatte mir privatim mitzutheilen, und welche ich hier summarisch anführen will, um dann in dem nächsten Jahresberichte aus der bis dahin publicirten Arbeit die Einzelheiten zu berichten.

Fibrin, Albumin aus Serum, Eiern, Seide und aus dem Pflanzenreiche enthalten sämmtlich dieselbe organische Substanz. Sie scheint ein organisches Oxyd zu sein, dessen Radical aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht; das Oxyd ist folgendermaassen zusammengesetzt:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,29	54,99	16	54,921
Wasserstoff	7,00	6,87	24	6,725
Stickstoff	16,01	15,66	4	15,902
Sauerstoff	21,70	22,48	5	22,452

$=2C^8H^{12}N^2+5O$, also zusammengesetzt aus 1 Doppelatom Radical und 5 Atomen Sauerstoff. Atomgewicht $=2226,834$.

Die angeführten Analysen sind einer grossen Anzahl entnommen, welche Mulder angestellt hat, und die letzte davon ist mit Pflanzeneiweiss angestellt. Sie zeigen auf eine genügende Art die Schwankungen um die Grundzahl. Hierdurch ist also dieser Gegenstand zu dem Grade von Einfachheit gebracht, wie z. B. die Kenntniss der Zusammensetzung des Zuckers, welche, wie wir gesehen haben, aller Wahrscheinlichkeit nach $=2C^6H^{10}+5O$ ist. Dieses organische Oxyd ist in dem Fibrin, dem Albumin und dem Pflanzeneiweiss mit Schwefel und Phosphor verbunden enthalten. Die Menge der letzteren ist sehr gering und steigt bei Weitem nicht auf die Menge,

welche dem Atomgewicht des Oxyds entsprechen würde, sondern nur zu 1/25 von diesem, so dass wohl anzunehmen ist, dass auf 25 Atome Oxyd nur 1 Atom Schwefel und Phosphor eingeht. — In welcher Gestalt sich diese darin befinden, ist nicht so leicht mit völliger Gewissheit zu entscheiden. So viel erhellet jedoch aus den Versuchen, dass sie sich nicht oxydirt darin befinden, weil, wenn das Fibrin, oder Albumin mit Kalihydrat im Ueberschuss behandelt wird, sich Schwefelkalium und phosphorsaures Kali bilden, und werden dann Fibrin und Albumin aus der Lösung durch eine Säure abgeschieden, so enthält das organische Oxyd keinen Schwefel oder Phosphor mehr, und es ist von beiden vollkommen identisch. Daraus hat Mulder den wahrscheinlichen Schluss gezogen, dass das organische Oxyd mit Schwefelphosphor verbunden sei, und nach den Versuchen, welche er über die Quantitäten angestellt hat, enthält das Fibrin und das Eiweiss aus Eiern auf 25 Atome vom organischen Oxyd 1 Atom PS, und das Albumin aus Serum sanguinis 1 Atom PS^2.

Das von Schwefel und Phosphor befreite organische Oxyd besitzt das Vermögen, sich mit unorganischen Oxyden zu verbinden, und auch hier findet man auf 25 Atome nur 1 Atom von dem unorganischen, wenn z. B. die Verbindung mit einem Salz von Bleioxyd oder Silberoxyd ausgefällt wird. Es ist wahrscheinlich, dass stärkere Basen in löslichen Verhältnissen Verbindungen mit einer weit geringeren Anzahl von Atomen des organischen Oxyds eingehen können.

Eiweiss mit Metallsalzen. Ueber die Verbindung des Eiweisses mit Me-

tallsalzen hat C. G. Mitscherlich *) verschiedene Versuche angestellt, aus denen er schliesst, dass das Eiweiss die Eigenschaft besitze, sich mit basischen Salzen zu verbinden. Er fand, dass der Niederschlag, der durch Eiweiss in einer überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht, nach wenigem Waschen, wobei er theilweise aufgelöst wird, und Verbrennen mit Salpeter, neben Eiweiss $\dot{C}u^3\dddot{S}$ enthalten hatte, und der Niederschlag, welcher durch schwefelsaures Kupferoxyd in überschüssigem Eiweiss gebildet wird, das Kupferoxyd mit nur halb so viel Schwefelsäure verbunden enthielt. — In Betreff des Uebrigen von C. G. Mitscherlich's Versuchen über die Eigenschaften dieser Verbindungen, muss ich zur Vermeidung von Weitläufigkeit auf seine Abhandlung verweisen.

Mulder hat mir mitgetheilt, dass er diese Versuche wiederholt und dieselben Resultate wie Mitscherlich erhalten habe. Aber der Niederschlag ist nicht eine Verbindung von Albumin mit einem Kupferoxydsalze, sondern nur ein gemischter Niederschlag von Albuminkupferoxyd und von schwefelsaurem Albumin, von welchen das letztere in Wasser löslich ist und dadurch von dem ersteren ausgewaschen werden kann, welches zwar nicht absolut aber doch fast unlöslich ist. Nachdem das Waschwasser nicht mehr durch Chlorbarium gefällt wird, enthält der Rückstand keine Schwefelsäure mehr, wird er aber dann mit Salpeter verbrannt, so bekommt man die Menge von Schwefelsäure, welche aus dem

*) Poggend. Ann. XL, 106.

Schwefelgehalt des Albumins entstanden ist. Nach Mulder ist das Verhalten ganz dasselbe, wenn man das Albumin mit Quecksilberchlorid fällt; man bekommt ein Gemisch von Quecksilberoxyd-Albuminat und salzsaurem Albumin, welches weggewaschen werden kann. Durch diese Zersetzung des Chlorids versteht man leicht die Eigenschaft des Eiweisses, dem ersteren seine Giftigkeit zu nehmen.

Zu demselben Resultat führende Versuche sind von Geoghegan *) mitgetheilt worden. Er fand ausserdem, dass Eiweiss auch eine Verbindung mit Quecksilberoxydul bildet, die erhalten wird, wenn man Eiweiss mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt. Der Niederschlag, welcher im ersten Augenblick weiss ist, wird bald grau. Er ist bis zu einem gewissen Grad in Kali löslich und Salzsäure fällt aus der Lösung Calomel. Die Eigenschaft der Verbindung des Quecksilberoxyds mit Albumin sich zu schwärzen, rührt offenbar von der Bildung von Schwefelquecksilber durch den Schwefel des Albumins her.

Untersuchung des Blutes, von Lecanu.

Eine ausführliche und vortreffliche Arbeit über das Blut ist von Lecanu **) bekannt gemacht worden, der bereits schon früher in dieser Beziehung mehrere Untersuchungen mitgetheilt hat (Jahresb. 1833, S. 314). Der Hauptinhalt dieser Arbeit ist folgender: Mit Rücksicht auf die durch Sanson's Versuche (Jahresb. 1837, S. 372) wieder

*) Ann. der Pharmac. XXIV, 36.

**) Etudes chimiques sur le sang humain etc. par L. R. Lecanu. Paris 1837. Im vollständigen Auszug in den Annalen der Pharmac. XXVI, 69 und XXVII, 212 und 348.

angeregte Meinung, dass der rothe Farbstoff des Bluts kein Eisen enthalte, ganz entgegen den Versuchen, die dargelegt haben, dass es darin enthalten ist, aber nicht anders abgeschieden werden kann als durch Chlor, welches ihn zersetzt in einen farblosen, eiweissartigen Stoff und Eisenchlorid, oder durch Verbrennung zu Asche, hat Lecanu diese Frage zur Entscheidung wieder aufgenommen und hat dargelegt, dass der Irrthum derer, welche den Farbstoff des Bluts als eisenfrei betrachtet haben, darin liege, dass sie sich zu seiner Abscheidung keiner dieser beiden Methoden bedient haben.

Eine genauere Untersuchung des Farbstoffs im Blute hat ihn überzeugt, dass der Stoff, welchen er früher unter dem Namen *Globulin* (a. angef. O. S. 314) beschrieben hat, nicht reiner Farbstoff ist, sondern noch Albumin enthält. Er schlägt daher vor, den reinen Farbstoff künftig mit dem Namen *Hämatosin* zu bezeichnen. Dieser Name ist abgeleitet von *αἱματος*, dem Genitiv von *αἱμα*, Blut. Dabei dürfte jedoch zu bemerken sein, dass die Ableitungsart nicht sprachgemäss ist, man könnte ihn von *αἱματοσις* abgeleitet halten, auch ist der Name lang und nicht wohlklingend. Es scheint aller Grund vorhanden zu sein, für den Farbstoff des Bluts den Namen zu gebrauchen, welcher ihm natürlich zukommt, nämlich *Hämatin*, der bekanntlich bisher einem vegetabilischen Farbstoff aus Haematoxylon campechianum gegeben worden ist, welcher in Zukunft mit einem anderen Namen bezeichnet werden könnte und müsste, z. B. *Hämin*, abgeleitet von der ersten Silbe des generischen Namens der Pflanze. —

Ich halte dieses für so richtig, dass ich mich in dem Folgenden des Worts Hämatin zur Bezeichnung des Farbstoffs im Blute bedienen werde.

Lecanu gibt nun folgende Methode zur Darstellung des reinen Hämatins an. Blut, am besten venöses Menschenblut, wird durch Schlagen von Fibrin befreit, unter beständigen Umrühren tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt, bis die Masse zu einem braunen Magma erstarrt ist, und dieses mit kaltem Alkohol verdünnt, um die saure Flüssigkeit daraus auszupressen, was man so vollständig wie möglich zu bewirken suchen muss.*) Das Ausgepresste ist nun ein Gemisch von schwefelsaurem Hämatin und schwefelsaurem Albumin, von welchen das erstere in kochendem Alkohol löslich ist, das letztere dagegen darin unlöslich. Die ausgepresste Masse kocht man daher wiederholt mit Alkohol aus, bis der Rückstand weiss geworden ist. Die Alkohollösungen sind braun, und werden nach dem Erkalten, wobei sich gewöhnlich ein wenig schwefelsaures Albumin absetzt, filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, von dem gefällten schwefelsauren Ammoniak, welches gewöhnlich mit ein wenig Albumin vermischt ist

---

*) Lecanu fügt in einer Note hinzu, dass man neben dem Fibrin das Albumin grösstentheils mit Bleiessig erst ausfällen kann, um darauf ein um soviel geringeres Volum vom Niederschlag mit Schwefelsäure zur Bearbeitung zu bekommen. Aber dies führt die Unbequemlichkeit von mehreren Filtrationen mit sich, die erste zur Entfernung des Bleiniederschlags mit Albumin, dann, nach Ausfällung des Bleioxyds mit schwefelsaurem Natron, muss das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt werden, und am Ende der Niederschlag mit Schwefelsäure.

und sich in Gestalt eines Sulfats in der Lösung befand, abfiltrirt, und dann im Wasserbade zur Trockne abdestillirt. Der Rückstand wird nach einander mit Wasser, kaltem Alkohol und Aether behandelt, um alle in diesen löslichen fremden Stoffe zu entfernen, insbesondere schwefelsaures Ammoniak und Fett. Hierauf löst man den Rückstand in flüssigem kaustischem Ammoniak, filtrirt, verdunstet zur Trockne, wäscht mit Wasser, trocknet, und hat so reines Hämatin.

In diesem Zustand besitzt das Hämatin folgende Eigenschaften: Es bildet eine feste dunkelbraune, geruch- und geschmacklose Masse, und hat, wenn es nach der Auflösung in mit Ammoniak vermischtem Alkohol zur Trockne verdunstet worden ist, einen schwarzbräunlichen Metallglanz, nicht unähnlich dem Silbererz, welches Rothgülden genannt wird. Es ist nicht schmelzbar, sondern wird in höherer Temperatur zersetzt, wobei es eine ammoniakalische Flüssigkeit und ein rothes Brandöl liefert, sich dann aufbläht und eine glänzende Kohle zurücklässt, die, zu Asche verbrannt, Eisenoxyd übrig lässt, welches mit Salzsäure eine Lösung gibt, die, nach dem Verdunsten im Wasserbade zur Entfernung der freien Säure und Wiederauflösen in Wasser, keinen Niederschlag mit Oxalsäure gibt, und also keine Kalkerde enthält.

Das Hämatin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, so wohl wasserfreiem als wasserhaltigem, in Aether, Essigäther, und Terpenthinöl, was jedoch nur so zu verstehen ist, dass das coagulirte Hämatin diese Unlöslichkeit besitzt, denn bekanntlich löst es sich in uncoagulirtem Zustande, so

wie es in dem Blut enthalten ist, in Wasser, Alkohol und Aether auf, von welchen beiden letzteren es theilweise coagulirt wird (Vergl. Jahresb. 1838, S. 359). Durch einen geringen Zusatz von Ammoniak wird es in Wasser, Alkohol oder Essigäther löslich. Es verbindet sich mit Alkalien und wird dadurch löslich, aber diese Lösungen bleiben alkalisch reagirend, auch wenn sie mit Hämatin gesättigt worden sind. Diese Verbindungen sind nicht braun, sondern blutroth. Es verbindet sich mit kleinen Mengen Schwefelsäure und Salzsäure, und diese Verbindungen sind braun und in Alkohol löslich, auf welchem Umstand hauptsächlich die Trennung des Hämatins von Albumin beruht. Wasser fällt aus dem Alkohol die aufgelöste Verbindung. Vermischt man eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Albumin in Wasser mit ein wenig Alkohol und tropft diese Flüssigkeit in eine Alkohollösung von schwefelsaurem Hämatin, so fallen beide verbunden in Gestalt von schön rothen Flocken nieder, aus welchen es dann nicht leicht ist, mit ammoniakhaltigem Alkohol den ganzen Gehalt an Hämatin auszuziehen. Durch Behandlung mit Alkalihydrat in der Wärme, z. B. durch anhaltende kochendheisse Verdunstung, erleidet es eine Veränderung, bei der es seine rothe oder rothbraune Farbe verliert und sich ins Grüne zieht, und seine Verbindung mit Ammoniak ist dann nicht mehr löslich in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es nicht auf, sie zieht ein wenig Eisen aus und verwandelt es in eine schwarze Substanz, die noch Eisen enthält, aber weder durch Schwefelsäure noch Ammoniak in Alkohol löslich gemacht

werden kann. Mit 6 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure ziehen daraus ebenfalls ein wenig Eisen aus und versetzen es in eine andere Modification, die in Alkohol und Aether in geringem Grade mit rother Farbe löslich ist. Lecanu erklärt, dass der von Sanson (Jahresb. 1837, S. 373) dargestellte Farbstoff nichts anderes als diese Modification gewesen sei. Von concentrirter kalter Salpetersäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst, es fängt aber bald an unter Entwickelung von rothen Dämpfen zersetzt zu werden. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es gänzlich zersetzt. Die zur Trockne verdunstete Lösung hinterlässt einen Rückstand, der vollkommen in Wasser löslich und eisenhaltig ist, aber keine Spur von Schwefelsäure oder Phosphorsäure erkennen lässt; man kann nicht einmal, wenn das Eisenoxyd, mit Ammoniak gefällt, durch Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt wird, in der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem darin das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium zersetzt worden ist, eine Spur von Schwefelsäure oder Phosphorsäure entdecken. Dasselbe ist der Fall, wenn man das Hämatin mit Salpeter verbrennt, woraus erhellet, dass das Hämatin weder Schwefel noch Phosphor enthält.

Schlämmt man Pulver von Hämatin in Wasser auf und leitet Chlorgas hinein, so verwandelt sich das Hämatin in einen weissen, flockigen, in der sauren Flüssigkeit unlöslichen, aber in Alkohol löslichen Körper. Die saure Flüssigkeit enthält Eisenchlorid. — Lecanu hat diesen Umstand nicht benutzt, zu einer genaueren Kennt-

niss der Natur des Farbstoffs zu gelangen. Es sieht aus, als würde durch das Chlor die mit dem organischen Oxyde im Hämatin verbundene Eisenverbindung zerstört und durch Salzsäure ersetzt, wodurch man einen Weg offen hat, das organische Oxyd zu bekommen und zu untersuchen welches wahrscheinlich identisch, oder wenig verschieden von dem ist, welches, wie wir gesehen haben, in Verbindungen mit Schwefel, Phosphor und Knochenerde das Fibrin und Albumin ausmacht. Vielleicht gibt auch der Inhalt der sauren, eisenhaltigen Flüssigkeit Gelegenheit, die Beschaffenheit der in dem Hämatin ursprünglich enthaltenen Eisenverbindung zu erforschen.

Vermischt man Hämatin mit schwefelsaurem Natron und behandelt es dann mit wasserhaltigem Alkohol von 0,9 specif. Gewicht, so löst sich das Hämatin auf und der Alkohol färbt sich roth. Wasser löst dagegen nur das Salz auf und lässt das Hämatin zurück. Lecanu glaubt, dass das Hämatin dabei durch das Salz löslich gemacht werde. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass das Hämatin sich einer kleinen Menge von Natron bemächtigt und in Verbindung damit löslich wird, mit Zurücklassung einer geringen Menge von saurem Salz, welches in Alkohol unlöslich ist.

Lecanu hat von den Bestandtheilen des Hämatins nur die Menge des Eisens bestimmt. Aus dem Hämatin von Menschenblut von 4 verschiedenen Individuen erhielt er 10 Procent Eisenoxyd, 6,934 Procent metallischen Eisens entsprechend. Das Hämatin von Ochsenblut gab 12,67 bis 12,85 und von Hühnerblut 8,34 Procent. Im Uebrigen fand er, dass das Hämatin aus dem Blut von al-

len 4 Thierklassen mit rothem Blute dieselben Eigenschaften besitzt und dieselbe chemische Verbindung zu sein scheint. In Betreff des Verbindungs-Zustandes des Eisens in dem Hämatin tritt er der Meinung Derer bei, welche annehmen, dass das Eisen nicht oxydirt, sondern metallisch in dem Blute enthalten sei.

Diese Vermuthung, die auch von mir ausgesprochen worden ist, dürfte jedoch jetzt in so weit zu modificiren sein, dass das Eisen gewiss nicht als Metall in das Hämatin eingeht, auf gleiche Weise wie Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, sondern dass ein aus diesen bestehendes organisches Oxyd verbunden ist mit dem Eisen in einer seiner rothen, dem Eisenoxyd oder Eisenchlorid proportional zusammengesetzten, Verbindungen mit nicht oxydirten, elektronegativen Körpern, z. B. mit Eisencyanid oder vielleicht auch einem anderen, noch unbekannten aber damit analogen Körper.

Was nun den Farbstoff des Bluts betrifft, so wie ich ihn beschrieben habe, so ist er nicht derselbe, wie Lecanu ihn hier dargestellt hat, denn nach meinen Versuchen enthält er Natron, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalkerde und Eisenoxyd, und zwar von dem letzteren nicht mehr als ½ Procent vom Gewicht des Farbstoffs entspricht. Dies ist so zu verstehen, dass das, was ich untersucht habe, der Inhalt der rothen Kügelchen in dem Coagulum des Bluts gewesen ist, nachdem alles Serum daraus theils abgetropft, theils durch Einsaugen in Löschpapier entfernt und das Fibrin durch Auflösung des Farbstoffs in Wasser abgeschieden worden war. Dies zeigt, dass die rothen Kügelchen eine Verbindung von Hä-

matin und Albumin sind, deren chemische Trennung Lecanu glückte, so dass der färbende Bestandtheil darin kein Eiweiss mehr enthielt. Nach meinen Versuchen enthält die Substanz der Blutkügelchen nur $1/2$ Procent Eisenoxyd, entsprechend 5 Procent reinen Hämatins, so dass also in dem von mir untersuchten Farbstoff 95 Procent Albumin enthalten waren. — Es bleibt nun noch die nähere Untersuchung der rothen Substanz übrig, welche nach Hünefeld durch reinen Aether aus dem Blute aufgelöst wird, ob sie reines Hämatin ist, oder aus einer Verbindung von Hämatin mit Albumin besteht. Diese Angabe von Hünefeld war Lecanu unbekannt.

Lecanu hat durch verschiedene Versuche gezeigt, dass die Blutkügelchen weit mehr Albumin enthalten, als das Hämatin, und bei einem Versuch, bei welchem er eine Portion Blut in 2 gleiche Theile theilte, von denen er den einen anwandte, um durch Coagulirung die Kügelchen abzuscheiden und deren Menge zu bestimmen, und den anderen zur Ausziehung des Hämatingehalts, fand er durch Vergleichung, dass auf 100 Theile der, vermuthlich mit ihrer natürlichen Feuchtigkeit durchdrungenen Kügelchen (worüber nichts angeführt ist) nur 2 Theile Hämatin sind, wobei also der Wassergehalt den Unterschied zwischen der oben angeführten Berechnung der trocknen Blutkügelchen und Lecanu's Resultat erklärt.

Um darzulegen, dass das, was in den Blutkügelchen nicht Hämatin ist, Albumin sei, stellte er folgende Versuche an. Eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Natron in Wasser wurde mit ungefähr $1/8$ ihres Volums venösem Blut ver-

mischt, indem dieses aus der Ader direct in die gelinde bewegte Salzlösung fliessen gelassen wurde. Bekanntlich verhindert schwefelsaures Natron die Coagulirung des Bluts *), und hält das Fibrin aufgelöst zurück. Dadurch erhielt sich das Gemisch ohne zu erstarren, und das Salz verhinderte die Auflösung der Kügelchen, so dass diese während einiger Stunden darin untersanken, 2 Schichten von Flüssigkeiten bildend, von denen die obere klar und durch ein wenig aufgelöstes Hämatin unbedeutend röthlich war, und die untere die zu Boden gesunkenen Kügelchen enthielt, einen blutrothen Niederschlag bildend, der im zurückgeworfenen Licht perlmutterglänzend war und beim Filtriren auf dem Filtrum zurückblieb, während das durchgegangene Liquidum sich als mit der Salzlösung verdünntes Serum zeigte. Lecanu bemerkt, dass man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit Serum und Eiweiss verdünnen könne, ohne dass in dem Eiweiss eine Trübung entstehe, und dass in dem Serum nur eine äusserst geringe Trübung gebildet werde.

Der zuerst auf einem Filtrum und darauf auf Löschpapier abgetropfte Niederschlag war ein ho-

*) Denis hat angegeben, dass gewaschenes aber noch feuchtes Fibrin, mit einer starken Lösung von einem Salz mit alkalischer Basis, z. B. mit salpetersaurem Kali übergossen, im Verlauf von 24 bis 48 Stunden aufgelöst wird, und eine Flüssigkeit bildet, die dem Eiweiss oder Blutwasser ganz gleich ist und sich wie dieses zu Alkohol, Sublimat, beim Erhitzen bis zu + 74°, u. s. w., verhält; aber sie ist dadurch verschieden, dass das Fibrin durch starke Verdünnung mit Wasser wieder niederfällt (Archives de Médecine, fevrier 1838).

nigdickes Magma, welches auswendig hochroth, inwendig dunkelroth war. Wurde er hierauf zuerst mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass unlösliche Sulfate von Albumin und Hämatin entstanden, und diese mit Alkohol geschieden, so blieb farbloses schwefelsaures Albumin zurück, mit den Eigenschaften, die der Verbindung des Serum-Albumins mit Schwefelsäure angehören.

Dass inzwischen bei diesem Versuch das Fibrin theilweise sich mit dem Niederschlag abgesetzt hatte, zeigte sich dadurch, dass der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag, in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron wieder aufgeschlämmt, Häutchen von farblosem Fibrin zurückliess.

Lecanu fand, dass der Versuch auch eben so gut mit Kochsalz gelingt, welches jedoch eine viel röthere Auflösung gibt. Mit Zucker und Gummi glückt er nicht. Mit Chlorcalcium dagegen coagulirt die Masse und wird ziegelroth, wahrscheinlich weil das Natronalbuminat das Alkali gegen Kalkerde vertauscht. Die Verbindung mit Wasser vermischt, schwillt zu einer Gelée an.

Ueber den von Sanson beschriebenen blauen Farbstoff (Jahresb. 1837, S. 373) hat Lecanu nichts angeführt.

Er glaubt ferner dargelegt zu haben, dass das Blut freie Oelsäure und freie Margarinsäure enthalte, die ausser Cholesterin und Serolin durch kochenden Alkohol aus getrocknetem Blut ausgezogen werden. Nach Verdunstung der Alkohollösung bis zur Honigdicke nimmt kalter Alkohol das Cholesterin und die beiden Säuren auf und lässt

Serolin zurück. Das Cholesterin wird durch Krystallisation während dem Verdunsten abgeschieden und die Säuren bleiben auf die gewöhnliche Weise trennbar zurück. Diese Bemerkung enthält jedoch nichts Neues. Auch ich habe gezeigt, dass das Blut ein saures Fett enthält; aber ich verbrannte es und fand, dass es eine alkalische Asche zurückliess und dass es also von sauren Salzen der fetten Säuren ausgemacht werde. Lecanu fand jedoch in der nach der Verbrennung zurückbleibenden Kohle kein Alkali. Inzwischen hat Chevreul gezeigt, mit welcher Leichtigkeit die fetten Säuren aus ihren sauren Salzen geschieden werden, so dass aus diesen Versuchen nicht unbedingt der Schluss folgt, dass sich die fetten Säuren ausser aller Verbindung mit einer Basis in dem Blute befänden, wenn dies auch nicht als ganz unwahrscheinlich angesehen werden kann.

Lecanu gibt als mittleres Zahlenresultat von 10 Analysen an, dass das Serum von Menschenblut in 1000 Theilen bestehe aus 909,331 Wasser, 78,013 Albumin und 12,656, bestehend aus phosphorhaltigem Fett, Cholesterin, Serolin, Oelsäure, Margarinsäure, Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium, kohlensaurem Natron, kohlensaurer Kalkerde und Talkerde, dieselben 3 Basen verbunden mit Phosphorsäure, schwefelsaures Kali, milchsaures Natron, Salze mit fetten, flüchtigen und nicht flüchtigen, Säuren, und endlich ein gelber Farbstoff. Und das Blut besteht aus:

Serum			869,1547
Fibrin			2,9480
Blutkügelchen	Hämatin	2,2700	127,8973
	Albumin	125,6273	
			1000,0000.

Im Uebrigen enthält diese Arbeit einen ausführlichen Abriss von allen Arbeiten über das Blut nach verschiedenem Alter, Geschlecht, Krankheiten, Diät, u. s. w., wodurch sie für den von grossem Werth wird, welcher sich mit dem chemischen Studium des Blutes beschäftigen will.

Eiweiss mit kohlensaurem Alkali.

Bird *) hat seine im vorigen Jahresbericht, S. 360, erwähnten Untersuchungen über das Albumin fortgesetzt. Er hat gefunden, dass das Albumin im Serum nicht so mit Alkali gesättigt ist, dass es nicht noch Kohlensäure aus kohlensaurem Natron austreiben könnte. Als er Blutwasser mit kohlensaurem Natron vermischte und bis zum Kochen erhitzte, entwickelte sich Kohlensäuregas. Dies findet nicht eher statt, als bis die Flüssigkeit dem Kochen nahe kommt, und fährt dann eine Weile ziemlich stark fort, hört dann auf, ohne dass bei weiter fortgesetztem Kochen mehr Kohlensäure entwickelt wird. Die Kohlensäure wurde in Kalkwasser aufgefangen und brachte darin kohlensaure Kalkerde hervor. Dabei zeigte es sich, dass diese Zersetzung nicht stattfindet, wenn die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron enthält und es glückte nicht, durch die Verwandtschaft des Albumins alle Kohlensäure aus einer geringeren Menge davon, als genau zur Sättigung hinreichte, auszutreiben. Dabei fand der sonderbare Umstand statt, dass aus kohlensaurem Kali die Kohlensäure nicht ausgetrieben werden konnte, wiewohl das zugesetzte Alkali die Coagulirung des Eiweisses beim Kochen verhinderte.

*) L. and. E. Phil. Mag. X, 84.

Verhalten des Bluts zur Luft bei dem Athmen.

Magnus *) hat Versuche über das Verhalten der Luft zum Blut angestellt, und dadurch unsere Begriffe über den Vorgang beim Athmen verändert. Auf den Grund von Versuchen hatten wir angenommen, dass die Veränderung des Bluts bei dem Athmen darauf beruhe, dass eine Portion Kohlenstoff aus dem Blute zu Kohlensäure oxydirt werde auf Kosten des Sauerstoffs der eingeathmeten Luft, denn selten hatte man gefunden, dass Sauerstoff aus der Luft anders verschwunden war, als dadurch, dass er sich in Kohlensäure verwandelt hatte. Durch die Entdeckung, dass die Farbe des venösen Bluts durch Salze in die des arteriellen umgeändert wird, erlitt diese Ansicht einen Widerspruch, da es sich zeigte, dass die Farbenveränderung ohne den Verlust von Kohlenstoff vor sich geht. Die Versuche von Magnus haben uns nun vollkommen von diesem Irrthum zurückgeführt, sie haben gezeigt, dass der Einfluss der Luft auf das Blut vollkommen analog ist mit dem der Luft auf Flüssigkeiten im Allgemeinen, welche gegen Bestandtheile der Luft die Gase auswechseln, welche sie vorher aufgelöst enthielten, und dass das Blut, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, Kohlensäuregas gegen Sauerstoffgas auswechselt und dieses aufnimmt.

Bekanntlich hatte man auf den Grund von Versuchen angenommen, dass das Blut keine Kohlensäure enthalte, weil es selten geglückt war, durch Kochen oder Auspumpen mit Sicherheit Kohlensäuregas daraus zu erhalten, und man das,

*) Poggend. Ann. LX, 583.

was bei einigen Versuchen erhalten wurde, dem zweifach kohlensauren Natron zuschrieb, dessen Gegenwart im Blut, gewiss mit Unrecht, einige Chemiker annahmen, dessen eiweissartige Bestandtheile nicht mit dem Alkaligehalt des Bluts verbunden angenommen wurden. Magnus suchte nun zuerst zu zeigen, dass Kohlensäuregas in dem Blute wirklich enthalten ist, und dies geschah auf die Weise, dass er das Blut aus der Ader direct in das Gefäss fliessen liess, in welchem der Versuch gemacht werden sollte. Das Gefäss wurde luftdicht verschlossen und geschüttelt, bis sich das Fibrin daraus abgesetzt hatte, darauf ein Strom von kohlensäurefreiem Wasserstoffgas, Stickgas oder atmosphärischer Luft durch das Blut geleitet; das hinzugekommene Gas wechselte sich nun allmälig gegen das Kohlensäuregas aus, so dass der Ueberschuss von hineingeleitetem Gas Kohlensäure enthielt. Die visköse Beschaffenheit des Bluts und die geringe Berührungsfläche mit dem Blute bewirkt, dass die Auswechselung sehr langsam vor sich geht, und selbst nach 24 Stunden ist noch nicht das ganze Quantum von Kohlensäuregas weggeführt, so dass es auf diese Weise nicht möglich ist, genau zu bestimmen, wie viel Kohlensäuregas in dem Blute enthalten ist. Inzwischen fand Magnus darin $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{3}$ vom Volum des Bluts.

Um darzulegen, dass das Blut bei dem Athmen wirklich Sauerstoffgas aufnimmt und also Sauerstoffgas enthält, stellte Magnus den Versuch so an, dass er die Luft aus dem Blute im luftleeren Raume auszog und sie über Quecksilber in einem eignen vortrefflich eingerichteten Appa-

rate auffing. Dabei bekam er ein Gas, welches aus Kohlensäuregas, Sauerstoffgas und Stickgas bestand, von verschiedenen Blutportionen in etwas variirenden Verhältnissen; aber das Kohlensäuregas betrug etwa die Hälfte von dem Volumen des Gases, und das Sauerstoffgas zwischen 1 und 3 Procent von dem Volum des Blutes. Bei diesen Versuchen fand er, dass sowohl venöses als arterielles Blut Kohlensäuregas und Sauerstoffgas enthalten, in solchem Verhältniss, dass das Volum des Sauerstoffgases in dem arteriellen Blute $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ und in dem venösen Blute nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ von dem des Kohlensäuregases beträgt. Diese Versuche scheinen also darzulegen, dass die Bildung des Kohlensäuregases erst bei dem Kreislauf des Bluts im Körper erfolgt, und nicht durch eine Art Oxydationsprocess in den Lungen.

Flüssigkeit der serösen Häute.

Tennant*) und Quevenne**) haben die Flüssigkeiten aus den mit serösen Häuten bekleideten Höhlungen untersucht. Ihre Analysen stimmen mit den früher publicirten überein. Quevenne fand in einem Fall eine Flüssigkeit aus der Pleura, die alle Eigenschaften der Lymphe besass und Fibrin enthielt und ausserhalb des Körpers freiwillig coagulirte. Sie war also von derselben Natur, wie die, welche sich bei Inflammationen mit Verwachsungen ergiesst. Die Quantität ihrer übrigen Bestandtheile stimmte ebenfalls mit der der Lymphe überein, und übertraf bedeutend das in serösen Flüssigkeiten gewöhnliche Verhältniss.

---

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 391.
**) Journ. de Pharm. XXIII, 551.

Milchiger Harn.

Lutrand *) hat einen Harn untersucht, welcher beim Ausleeren milchig war, und in der Ruhe ein Sediment absetzte, welches die Flüssigkeit zur Hälfte anfüllte. Dieses Sediment, durch Filtration abgeschieden, besass alle Eigenschaften des coagulirten Käsestoffs. Der filtrirte Harn reagirte ein wenig auf aufgelöstes Albumin, es wurde aber darin kein Harnstoff gefunden.

Harn nach Magenkrampf.

L. Gmelin **) hat einen nach Magenkrampf gelassenen Harn untersucht. Er war klar aber bräunlicher wie gewöhnlich. Er enthielt den braunen Farbstoff der Galle aufgelöst, der mit einer kleinen Portion Salzsäure ausgefällt werden konnte. Mit mehr Säure wurde er wieder aufgelöst und kein Niederschlag gebildet. Das Gefällte wurde als Gallenfarbstoff erkannt durch seine Eigenschaft, in Kali sich mit einer dunkelbraunen Farbe zu lösen und durch zugesetzte Salpetersäure schön roth zu werden. Dabei fand nicht der gewöhnliche Farbenwechsel von Grün und Blau in Roth statt, was aber nach Gmelin's Beobachtung öfters bei dem Gallenfarbstoff, nachdem er in den Harn übergegangen, der Fall ist. — Dieser Harn nahm durch viele hinzugefügte Salpetersäure eine rothe Farbe an, durch wenig Salpetersäure wurde der braune Stoff ausgefällt, aber er nahm, nach Auflösung in Kali und neuem Zusatz von Salpetersäure, keine eben so schön rothe Farbe an, wie der zuerst mit Salzsäure ausgefällte. Uebrigens setzte dieser Harn nach einigen Stunden Ruhe das gewöhnliche rothe Sediment ab.

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. VIII, 379.
**) Poggend. Ann. XLII, 458.

Vogel*) hat den Harn von Cholerakranken untersucht. Am ersten Tage der Krankheit fand er darin Gallenfarbstoff, welcher jedoch hier durch Salpetersäure zuerst grün und dann roth gefärbt wurde. Darauf fand sich darin kein Kalksalz, kein Magnesiasalz, sehr wenig Chlorkalium oder Chlornatrium, mehr schwefelsaure Salze wie gewöhnlich, und reichlich Phosphorsäure und Milchsäure. — Durch Aufkochen coagulirte er schwach und setzte ein wenig Albumin ab. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gab er einen hellgrauen Niederschlag, der sich bald schwärzte, was von Albumin und dessen Schwefelgehalt herrührt. In den folgenden Tagen war der Gallenfarbstoff verschwunden, so wie auch das Albumin, aber es fand sich nun wieder Kalksalz, Kochsalz, u.s.w.

Harn von Cholerakranken.

In den Annalen der Heilkunde wird angeführt, dass in mehreren Fällen, wo die Bildung und Ausleerung des Harns verhindert war, sich eine dem Harn analoge Flüssigkeit an anderen Stellen angesammelt hatte, z. B. in den Gehirnkammern, in dem Sack der Pleura, im Zellgewebe, im Magen, wo sie dann durch Erbrechen lange Zeit die gewöhnliche Harnabsonderung ersetzen konnte. Nysten**) hatte kürzlich Gelegenheit einige Fälle der letzteren Art zu untersuchen, und durch eine mit Barruel d. Aelt. gemeinschaftlich angestellte Analyse in dem Ausgebrochenen Harnstoff, Harnsäure, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und andere im Harn gewöhnliche Salze gefunden. Auch in den von ihnen untersuchten hydropischen

Harnstoff in ausgebrochenen Flüssigkeiten.

*) Journ. für pract. Chemie, X, 281.

**) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 257.

Flüssigkeiten fanden sie Harnstoff und Harnsäure. (Vergl. Jahresb. 1838, S. 375).

Harnsäure und harnige Säure.

Der von Alex. Marcet entdeckte Bestandtheil einiger Harnsteine, welcher von ihm Xanthic Oxide genannt wurde, ist von Liebig und Wöhler *) genauer untersucht worden. Sie haben im Ganzen Marcet's Angaben bestätigt, aber noch mehrere wichtige Thatsachen hinzugefügt, woraus erhellet, dass er eine, wiewohl schwache Säure ist, die dasselbe Radical wie die Harnsäure hat, aber 1 Atom Sauerstoff weniger enthält und deswegen am richtigsten *harnige Säure* genannt werden muss. L. und W. nennen sie *Harnoxyd*. Um sie von den anderen Thierstoffen, womit sie in dem Harnconcrement begleitet sein kann, rein abzuscheiden, wird dieses, fein pulverisirt, in Kalihydrat aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Lösung ist dunkel braungelb mit einem Stich ins Grüne, ungefähr so wie Galle. Leitet man dann Kohlensäuregas bis zur völligen Sättigung des Alkalis zu Bicarbonat hinein, so fällt die harnige Säure in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches kalifrei ist, nach dem Waschen und Trocknen harte, gelbliche Klumpen bildet und durch Reiben Wachsglanz annimmt. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Harnsäure, die beim Ausfällen mit Kohlensäuregas zweifach harnsaures Kali absetzt, von dem in der Lösung noch bedeutend zurückbleibt. Die harnige Säure löst sich im Ammoniak leichter, als die Harnsäure, und setzt beim Verdunsten eine blättrige Masse ab, die noch Ammoniak

*) Poggend. Ann. XXXI, 393.

enthält. Ihre Lösung in Kalihydrat wird nicht durch Salmiak gefällt, wie die der Harnsäure; erst bei dem Verdunsten setzt sich die harnige Säure pulverförmig ab.

Von Salpetersäure wird sie ohne Gasentwickelung aufgelöst und schwieriger als die Harnsäure. Nach der Verdunstung bleibt eine noch nicht untersuchte, citronengelbe Masse. Diese löst sich in Kali mit rothbrauner Farbe und wird daraus durch Salmiak gelb gefällt. Vermischt man die Kalilösung mit unterchlorigsaurem Natron, so entwickelt sich Stickgas und die Farbe verändert sich aus dem Braunen durch Blau ins Gelbe und verschwindet zuletzt ganz.

Die harnige Säure löst sich mit gelblicher Farbe in concentrirter Schwefelsäure; sie wird daraus nicht durch Wasser gefällt, wodurch sie sich ebenfalls von der Harnsäure unterscheidet, die wieder gefällt wird. Sie ist wenig oder nicht löslich in Salzsäure und Oxalsäure, wodurch sie sich von dem Cystin unterscheidet. Bei der trocknen Destillation gibt sie keinen Harnstoff, aber viel Blausäure und eine Flüssigkeit, die der ähnlich ist, welche bei der trocknen Destillation von Horn erhalten wird.

Sie ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	39,28	5	39,86
Wasserstoff	2,95	4	2,60
Stickstoff	36,35	4	36,72
Sauerstoff	21,42	2	20,82.

Ihre Zusammensetzungsformel ist $C^5H^4N^4 + 2O$. Die Zusammensetzungsformel der Harn-

säure ist $= C^5H^4N^4 + 3O$ *). Sie verhalten sich also ganz so, wie z. B. schweflige Säure und Schwefelsäure. Es muss jedoch bemerkt werden, dass, wenn der analysirte Körper, wie es möglich ist, eine wasserhaltige Säure wäre, die Ansicht wegfällt.

Zersetzung der Harnsäure durch oxydirende Reagentien.

Wöhler und Liebig **) haben eine Arbeit über die Metamorphosen der Harnsäure durch den Einfluss oxydirender Reagentien herausgegeben, die von noch höherem Interesse geworden ist, als ihre Arbeit über das Bittermandelöl.

Der Reichthum an neu entdeckten und analysirten Körpern darin ist ohne Beispiel. Ein grosser Theil der Arbeit gehört zwar einem späteren Datum an, als hier umfasst werden müsste, aber die Darstellung des Ganzen im Zusammenhange ist von zu grosser Wichtigkeit, als dass nicht dieser Anachronismus zu entschuldigen und sogar nothwendig wäre.

Die Arbeit zerfällt in die Zersetzung der Harnsäure 1) durch Bleisuperoxyd und 2) durch Salpetersäure.

1. *Durch Bleisuperoxyd.*

Wird pulverförmige Harnsäure mit Wasser bis nahe zum Kochen erhitzt und fein pulverisirtes braunes Bleioxyd in kleinen Portionen eingemischt,

*) Gewöhnlich nimmt man an, dass das Atom der Harnsäure die doppelte Anzahl von einfachen Atomen enthalte, was sich auf die Neigung derselben gründet, zweifach harnsaure Salze zu bilden. Ich erinnere hier an ein gleiches Verhältniss mit der Borsäure und mehreren anderen schwachen Säuren.

**) Poggend. Ann. XXXI, 561, und Ann. der Pharmacie, XXVI, 241.

so verschwindet unter Entwickelung von Kohlensäuregas die Farbe des Oxyds, und die Masse verdickt sich durch einen weissen, neugebildeten Niederschlag, der es nöthig macht, dass mitunter Wasser zugesetzt wird. Man fährt mit dem Einmischen des braunen Bleioxyds fort, bis dessen unverändert bleibende Farbe ausweist, dass es in einem kleinen Ueberschuss hinzugekommen ist. Darauf wird die Flüssigkeit siedend heiss filtrirt und das auf dem Filtrum Zurückgebliebene einige Male mit kochenden Wasser gewaschen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiessen daraus eine Menge Krystalle an, die glänzend und farblos oder schwach gelblich sind, und von welchen nach der Concentrirung der Flüssigkeit noch etwas mehr erhalten wird. Diese Krystalle sind *Allantoissäure*.

Die übrig bleibende Flüssigkeit setzt nach weiterer Concentrirung Krystalle von Harnstoff ab, die durch Auflösen in Alkohol von einem geringen Rückhalt an Allantoissäure gereinigt werden. — Der weisse Niederschlag, in welchen das Bleisuperoxyd verwandelt wird, ist oxalsaures Bleioxyd. Weiter ist hierbei nichts gebildet worden.

Den Namen Allantoissäure haben sie in *Allantoin* umgeändert aus dem Grunde, weil es, wiewohl mit einigen Basen verbindbar, doch nicht stärker elektronegativ ist, als z. B. Stärke oder Gummi, die gleichwohl nicht Säuren genannt werden. Durch Vergleichung mit dem Körper, welcher aus der Allantoisflüssigkeit von Kühen erhalten war, setzten sie es ausser allen Zweifel, dass es damit in Betreff der Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen identisch ist. Allantoin.

Das Allantoin besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet klare farblose Prismen, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Sie sind sehr hart, mit glänzenden Flächen, sind 3 Linien lang und ½ bis 1 Linie dick. Es ist geschmacklos und reagirt nicht auf Lackmus. 1 Theil davon bedarf bei + 20° 160 Theile Wasser zur Auflösung. Von kochendem Wasser wird es jedoch leichter aufgelöst, und es schiesst daraus beim Erkalten an. Die Hydrate der Alkalien und Erden verwandeln es in der Wärme in Ammoniak und Oxalsäure. Dasselbe geschieht mittelst Schwefelsäure, die das Ammoniak aufnimmt und die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt.

Das krystallisirte Allantoin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,61	8	30,66
Wasserstoff	3,83	12	3,75
Stickstoff	35,44	8	35,50
Sauerstoff	30,12	6	30,08.

Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht so beschaffen, wie dies auszuweisen scheint. Vermischt man eine gesättigte, heisse Auflösung von Allantoin mit salpetersaurem Silberoxyd und setzt verdünntes kaustisches Ammoniak tropfenweise hinzu, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird, so fällt Allantoinsilberoxyd nieder in Gestalt eines weissen Pulvers, welches aus $\dot{A}g + C^8N^8H^{10}O^5$ besteht und zeigt, dass die richtige Formel $C^8N^8H^{10}O^5 + \dot{H}$ ist, in welcher das Wasser gegen Silberoxyd vertauscht und, wenn man die Silberverbindung mit einer verdünnten passenden Säure behandelt, darin wieder ersetzt

wird. Die Formel für das Allantoin ist also $= 2C^4N^4H^5 + 5O$. Es gehört zu der zahlreichen Klasse von organischen Oxyden, die 2 Atome Radical und 5 Atome Sauerstoff enthalten.

Wenn man den Namen der ternären Radicale die gemeinschaftliche Endigung *en* gibt, so kann dieses Radical, $= C^4N^4H^5$, *Allantoën* genannt werden.

Nachdem nun die Zusammensetzung des Allantoins gegeben ist, können wir uns über den Verlauf der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd eine Vorstellung machen, nach folgender Aufstellung:

4 At. Harnsäure . .	$= 20C + 16N + 16H + 12O$
4 At. Bleisuperoxyd .	$= \quad + 8O + 4Pb.$
6 At. Wasser . . .	$= \quad + 12H + 6O$
	$= 20C + 16N + 28H + 26O + 4Pb.$

Sie bilden:

1 At. Allantoinhydrat .	$= 8C + 8N + 12H + 6O$
2 At. Harnstoff . . .	$= 4C + 8N + 16H + 4O$
4 At. oxalsaures Bleioxyd	$= 8C \quad + 16O + 4Pb.$
	$= 20C + 16N + 28H + 26O + 4Pb.$

In dieser Uebersicht fehlt die bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd sich entwickelnde Kohlensäure. Wöhler und Liebig erklären dieselbe für ein Nebenproduct, entstehend aus der Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds auf Kosten des Bleisuperoxyds, wobei kohlensaures Bleioxyd entsteht, welches der Ueberschuss der Harnsäure zersetzt.

Nach dem obigen Schema haben die Verf. die Zersetzungsweise nicht versinnlicht, sondern nach einem andern, welches eine geringere Anzahl von Atomen voraussetzt. Sie nehmen an, dass das

Atom der Harnsäure $= C^{10}N^8H^8 + 6O$ sei und dass sie eigentlich zusammengesetzt sei aus 1 Atom Harnstoff und 2 Atomen eines Körpers, der aus $C^2N^2 + 2\dot{C}$ besteht (analog dem Chlorkohlenoxyd, in welchem das Chlor durch Cyan ersetzt wäre)*), nach folgendem Schema:

1 At. Harnstoff	. .	$= 2C + 4N + 8H + 2O$
2 At. Cyankohlenoxyd		$= 8C + 4N + 4O$
1 At. Harnsäure	. .	$= 10C + 8N + 8H + 6O.$

Bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds wird das Cyankohlenoxyd zersetzt in 2 Atome Oxalsäure und 4 Atome Cyan, welches sich 3 Atome Wasser assimilirt und 1 Atom Allantoin $= C^4N^4H^6O^3$ bildet. Der Harnstoff wird dann frei. Diese Darstellung ist gewiss sehr sinnreich, aber 1) weist das Allantoinsilberoxyd aus, dass das Allantoin ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, als für die nun angeführte Formel angegeben wird, und 2) scheint mir die Zeit vorüber zu sein, wo die Wissenschaft aus der Annahme einigen Gewinn ziehen kann, dass man wohl characterisirte organische Oxyde auf diese Weise zusammen gesetzt betrachtet. Wir haben aufgehört die Acetylsäure aus Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd, das Aethyloxyd aus Kohlenwasserstoff und Wasser bestehend zu betrachten, und es dürfte hohe Zeit

*) Betrachtet man diesen Körper für sich mit der Annahme, dass er nicht gänzlich eine imaginäre Verbindung sei, für welche er gegenwärtig noch zu nehmen ist, so ist er entweder $\ddot{C} + C\not{C}\not{N}$, worin jedoch die Cyanverbindung mit Kohlensäure nicht proportional ist, oder auch $2\ddot{C} + \not{C}$ $(\not{C}^5\not{N}^3)$, was in allen Theilen der Zusammensetzung des Chlorbenzoyls, chromsauren Chromsuperchlorids, u. s. w. entspricht.

sein, mit der Anwendung von Vorstellungsweisen zu beginnen, die den allgemeinen theoretischen Ansichten, denen wir den Vorzug geben zu müssen glauben, consequenter sind, wie sehr auch andere Vorstellungsweisen in gewissen Fällen dazu dienen können, dem Gedächtniss zu Hülfe zu kommen.

Ternäre oder stickstoffhaltige Radicale setzen sich ausserordentlich leicht um. Entweder ändert sich nur der Wasserstoffgehalt, während Kohlenstoff und Stickstoff unverändert bleiben, und dann entsteht nur ein anderes Radical mit verändertem Wasserstoffgehalt, oder es ändert sich zugleich auch das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff, in welchem Fall gewöhnlich Oxyde von mehreren neuen Radicalen entstehen. Das letztere ist bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd der Fall. Das Radical der Harnsäure enthält C^5N^4, 4 Atome davon $= C^{20}N^{16}$ erzeugen nicht weniger als 3 neue Radicale, nämlich das der Oxalsäure $= C$, das des Allantoins $= C^8N^8H^{10}$ und das des Harnstoffs $= C^2N^4H^8$, zu deren Hervorbringung im oxydirten Zustande die Bestandtheile des Wassers verbraucht und gebunden werden, nicht aber als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff. In dieser Leichtigkeit, womit sich Oxyde von ternären Radicalen durch sehr schwache chemische Kräfte oder durch katalytische Einflüsse umsetzen, dürften wir das so lange verborgen gebliebene Princip für einen grossen Theil von chemischen Processen finden, die im lebenden Körper vor sich gehen, bei welchen eine kleine Anzahl der in den circulirenden Flüssigkeiten aufgelösten, gemeinschaft-

lichen Grundoxyde binärer und ternärer Radicale auf die bewundernswürdigste Weise in den kleinsten Gefäss-Verzweigungen der Organe in unzählige andere Producte verwandelt wird. — Als ein fernerer Beweis für diese leichte Veränderlichkeit will ich hier an die Galle erinnern, die, nach den ungleichen zur Analyse angewandten Reagentien, so mannigfaltige Producte hervorbringt, von denen vielleicht sehr wenige darin enthalten sind, so lange sie noch Galle ist, und von denen kaum etwas wieder gefunden wird, nachdem sie eine Weile dem Inhalt der Gedärme beigemischt war. — In diesen Ansichten scheint mir die Morgendämmerung für die eigentliche physiologische Chemie zu liegen.

2. Zersetzungs-Producte durch Salpetersäure.

2. *Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure.* Vermischt man trockne Harnsäure mit lauwarmer und sehr verdünnter Salpetersäure, so löst sie sich darin mit Brausen auf, dabei entwickeln sich Kohlensäuregas und Stickgas zu gleichen Volumen und nur sehr wenig Stickoxydgas. Setzt man das Pulver von Harnsäure allmälig hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr darauf wirkt, so bekommt man eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit, die noch sauer ist. Wird sie verdunstet, so entsteht hier und da eine geringe Gasentwickelung und die Flüssigkeit fängt an, eine Zwiebelfarbe anzunehmen. Lässt man sie dann erkalten, so schiessen daraus harte, durchsichtige Krystalle von einem in Wasser schwerlöslichen Körper an, welcher den Namen *Alloxantin* erhalten hat. Nachdem sich dieses daraus abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit beim weiteren Verdunsten röther und saurer, und zuletzt, wenn sie syrupdick ge-

worden ist, schiessen daraus beim Erkalten salpetersaures und saures oxalsaures Ammoniak, so wie auch salpetersaurer und oxalsaurer Harnstoff an.

Verhalten dieser Lösung zu Ammoniak. Wenn man die eben erwähnte Lösung, nachdem sie mit Harnsäure gesättigt worden und wieder erkaltet ist, mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, so bleibt sie farblos und setzt bald gelatinöse Flocken oder auch gelbe oder röthliche, concentrisch gruppirte Nadeln ab. Diese Nadeln sind ein Ammoniaksalz von einer neuen Säure, die *Oxalursäure* genannt worden ist. Wird sie dagegen mit Ammoniak übersättigt, bevor sie erkaltet ist, so nimmt sie sogleich eine purpurrothe Farbe an, die jedoch allmälig wieder verschwindet.

Vermischt man sie aber erst dann mit Ammoniak, nachdem sie durch Verdunstung eine Zwiebelfarbe bekommen hat, so wird sie tief purpurroth. Ist nicht mehr Ammoniak hinzugekommen, als zur genauen Sättigung der Säure oder ein wenig darüber erforderlich ist, so setzt sie allmälig öfters in farrnkrautähnlichen Gruppirungen Krystalle ab, die eine glänzend grüne, den spanischen Fliegen ähnliche Farbe haben, und Prout's purpursaures Ammoniak sind. Gleichzeitig mit diesem wird oft auch ein rothgelbes Pulver abgeschieden, ein neuer Körper, der *Uramil* genannt worden ist.

Ist die Flüssigkeit bei der Vermischung mit Ammoniak sehr heiss und wird das Ammoniak in grossem Ueberschuss hinzugesetzt, so färbt sie sich zwar purpurroth, aber diese Farbe verschwindet wieder, es schiesst kein grünes Salz daraus an, sondern es fällt nach dem Erkalten ein fleisch-

rother Körper nieder, entweder als Pulver oder in krystallinischen Körnern, welcher oxalursaures Ammoniak ist.

Eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak genau gesättigt, wird beim Verdunsten wieder sauer, bei weiterer Verdunstung fängt Kohlensäuregas an sich zu entwickeln, und, nachdem die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden ist, schiesst daraus oxalursaures Ammoniak an, in Gruppen von schwach gelb gefärbten Nadeln.

Harnsäure mit stärkerer Salpetersäure. Löst man Harnsäure in kalter Salpetersäure von 1,425 specif. Gewicht auf, so entsteht sehr bald ein starkes Aufbrausen, es entwickelt sich ein Gemenge von Kohlensäuregas und salpetriger Säure und, wenn dieses Brausen nachgelassen hat, erstarrrt die Masse zu einem Brei von kleinen durchsichtigen Krystallen. Beim gelinden Erhitzen entwickelt sich unter Brausen reines Stickgas. Das Liquidum enthält salpetersaures Ammoniak und freie Salpetersäure. Die erhaltenen Krystalle sind ein neuer Körper, welcher den Namen *Alloxan* erhalten hat. Die Namen dieser beiden Körper scheinen aus den ersten Silben der Namen Oxalsäure und Allantoin zusammengesetzt zu sein.

Hat man einen grösseren Ueberschuss von Salpetersäure genommen und erhitzt das Gemisch zuletzt bis zum Kochen, so schiessen beim Erkalten andere nadelförmige und lange, oder auch blättrige Krystalle an, die im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit Oxalsäure haben. Sie bilden eine neue Säure, die den Namen *Parabansäure* erhalten hat.

Behandelt man die Harnsäure mit einer noch stärkeren Salpetersäure von 1,55 specif. Gewicht, so bekommt man zwar ebenfalls Alloxan, aber ein Theil der Säure verwandelt sich in eine braune oder schwarze und wie verkohlt aussehende Substanz, und es ist dann schwierig, das Alloxan von dieser färbenden Substanz zu scheiden.

Dies ist nun die allgemeine Uebersicht des Verhaltens der Salpetersäure zur Harnsäure, dessen Einzelheiten man fast endlos nennen könnte.

Alloxantin wird das krystallisirende Product aus Harnsäure mit verdünnter lauwarmer Salpetersäure genannt. Man befreit es von der sauren Mutterlauge, wäscht es mit wenigem kalten Wasser, löst es in kochendem Wasser, worauf man es beim Erkalten krystallisirt erhält. Man wiederholt das Umkrystallisiren bis es farblos geworden ist. Die Krystalle verlieren bei +100° nichts an Gewicht. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser, aber löslicher in kochendem, wiewohl die völlige Sättigung der Auflösung sehr langsam vor sich geht. Es besitzt die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, geht aber keine eigenthümliche Verbindungen mit Basen ein, aus dem Grunde, weil es durch die Basen sogleich katalysirt und in neue Verbindungen verwandelt wird. Körper, welche leicht ihren Sauerstoff verlieren, werden dadurch reducirt, während das Alloxantin eine Portion Wasserstoff verliert, dies ist der Fall z. B. mit Silbersalzen und seleniger Säure, aus denen Silber und Selen niederfällt, wobei sich das Alloxantin in Alloxan verwandelt.*) Alloxantin.

*) Dieser Körper ist gleichzeitig mit Wöhler und Lie-

Eine Auflösung von Alloxantin gibt mit Barytwasser einen dicken und schön veilchenblauen Niederschlag, der beim Kochen erst weiss wird und sich dann auflöst. Einer mit Ammoniakgas gemischten Luft ausgesetzt färbt sich das Alloxantin roth. Eine heisse Auflösung von Alloxantin in Wasser färbt sich beim Versetzen mit Ammoniak purpurroth, aber die Farbe verschwindet wieder nach einer Weile, nachdem die Lösung erkaltet ist. Wird die Alloxantinlösung vor dem Zusatz von Ammoniak mit Salpetersäure vermischt, so entstehen alle die Erscheinungen, welche bei der Behandlung der Harnsäure mit verdünnter, lauwarmer Salpetersäure erwähnt worden sind, z. B. die Purpurfarbe, die Bildung des grünen, glänzenden Salzes, u. s. w., wovon also das Alloxantin die Ursache ist.

Zu bemerken ist, dass man bei der Behandlung des Alloxantins mit Wasser und Umkrystal-

---

big auch von Fritzsche (Bulletin Scient. de St. Pétersbourg, № 78) entdeckt worden, der ihn *Uroxin* genannt hat. Er gibt davon dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung an, wie Wöhler und Liebig. Er warnt, bei den Umkrystallisirungen wärmeres Wasser als von + 50° anzuwenden, weil der neue Körper durch Kochen verändert werde. Er bereitete ihn auf die Weise, dass er Harnsäure mit dem doppelten Gewicht Wasser kochte und während dessen die Salpetersäure tropfenweise zusetzte, bis am Ende die Harnsäure fast aufgelöst war, worauf das Kochen noch etwas fortgesetzt wurde. Einige Zeit nach dem Erkalten schoss das Alloxantin an, mehr wurde durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten, zusammen 10 Procent vom Gewicht der Harnsäure. Eine Lösung von Alloxantin in Wasser, lange aufbewahrt, veränderte sich allmälig.

lisirung immer ein wenig Oxalursäure in der rückständigen Mutterlauge bekommt.

Das Alloxantin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	30,339	4	8	30,16
Stickstoff	17,669	2	4	17,46
Wasserstoff	3,200	5	10	3,06
Sauerstoff	48,792	5	10	49,32.

Seine Zusammensetzungsformel ist also $= C^4N^2H^5 + 5O$, und sein Atomgewicht $= 1013,975$. Liebig und Wöhler rechnen es doppelt so gross. Bei einem organischen Körper, der durch so geringe Ursachen in andere zersetzt wird, ist es schwierig zu sagen, ob er aus einem einzigen Oxyd, oder aus einer Verbindung von zweien besteht. Vielleicht besteht er aus 2 Oxyden, wovon das Radical des einen stickstoffhaltig und das des anderen nicht stickstoffhaltig ist, in welchem Fall die Summe der Sauerstoffatome von beiden 10 ausmachen könnte; mit Sicherheit kann die Frage nicht entschieden werden. Wenn aber 1 Atom Alloxantin durch Verlust von 1 Atom Wasserstoff auf die weiter unten anzuführende Weise in 1 Atom Alloxan verwandelt wird, und durch Aufnahme von noch 1 Atom Wasserstoff noch einen anderen Körper bildet, so liegt einige Wahrscheinlichkeit in der Vermuthung, dass auch das Alloxantin aus einem einzigen Oxyd bestehe. Am Schluss dieser Darstellung komme ich übrigens auf Wöhler's und Liebig's Vorstellungsart von seiner Zusammensetzung wieder zurück.

Die Bildung des Alloxantins und Harnstoffs aus Harnsäure auf Kosten der Salpetersäure wird

von ihnen auf folgende Weise erklärt: Wenn man zu

2 At. Harnsäure	=	$10C + 8N + 8H + 6O$
fügt 5 At. Wasser	=	$10H + 5O$
und 1 At. Sauerstoff	=	O
so erhält man	=	$10C + 8N + 18H + 12O$.
Aber 1 At. Harnstoff	=	$2C + 4N + 8H + 2O$
und 2 At. Alloxantin	=	$8C + 4N + 10H + 10O$,
geben ebenfalls	=	$10C + 8N + 18H + 12O$.

Folglich kommen hinzu 5 Atome Wasser und 1 Atom Sauerstoff aus der Salpetersäure, die sich in $\ddot{N}$ verwandelt, welche von dem gegenwärtigen Wasser sogleich in Salpetersäure und salpetrige Säure verwandelt wird. Die Hälfte des Harnstoffs wird von dieser salpetrigen Säure in salpetrigsaures Ammoniak und Cyansäure zersetzt. Diese beiden werden zersetzt, das erstere in Stickgas und Wasser und die letztere in Kohlensäure und Ammoniak. Die Kohlensäure und das Stickgas gehen zu gleichen Volumen weg, und das Ammoniak so wie auch der Ueberschuss von Harnstoff bleiben mit der Salpetersäure verbunden zurück.

Diese Erklärung, wiewohl sie wahrscheinlich richtig ist, scheint doch nicht richtig ausgedrückt zu sein; denn in einer Auflösung, in der Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden ist, wird salpetersaurer Harnstoff gebildet und nicht salpetrige Säure, und salpetersaures Ammoniak und nicht salpetrige Säure. Es muss so verstanden werden, dass salpetersaurer Harnstoff und salpetrige Säure sich einander zersetzen in 4 Atome Stickstoff und 2 Atome Kohlensäure, die gleiche Volumina in Gasform ausmachen, und in 1 Doppelatom

Ammoniak, welches sich mit der Salpetersäure verbindet. Zur völligen Stütze der theoretischen Erklärung wäre es nützlich gewesen, durch Versuche zu zeigen, dass das Alloxantin der theoretischen Quantität nahe kommend erhalten wird.

Zersetzungsproducte des Alloxantins. 1) Mit oxydirenden Körpern. Alloxan. Es entsteht bei der Behandlung des Alloxantins mit oxydirenden Körpern, z. B. mit concentrirter Salpetersäure, seleniger Säure, Silbersalzen, u. s. w. Von 2 Atomen Alloxantin $= C^8N^4H^{10}O^{10}$ gehen 2 Atome Wasserstoff weg, die den oxydirenden Körper ganz oder zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduciren, worauf $C^8N^4H^8O^{10}$ übrig bleibt, was, wie wir weiter unten sehen werden, 2 Atome Alloxan ausmacht.

Das Alloxan wird, wie wir bereits gesehen haben, dargestellt, wenn man Harnsäure in kalter und concentrirterer Salpetersäure (von 1,425 specif. Gewicht) auflöst, wobei das Alloxantin in Statu nascenti sich in Alloxan verwandelt, unter im Uebrigen gleicher Gasentwickelung, wie bei der Alloxantinbereitung; da es aber aus der Erklärung der Bildung des Alloxantins klar ist, dass bei der Entstehung des Alloxans 2 Atome Sauerstoff aus der Salpetersäure aufgenommen werden müssen, so entsteht dabei doppelt so viel salpetrige Säure, die dann genau hinreicht, um die ganze Quantität von salpetersaurem Harnstoff in Kohlensäure, Stickgas und salpetersaures Ammoniak zu zersetzen. Deshalb findet sich unter den Zersetzungsproducten kein Harnstoff mehr, sondern nur salpetersaures Ammoniak und Alloxan. 2 Atome Harnsäure mit 4 Atomen Wasser und Alloxan.

2 Atomen Sauerstoff, entnommen von der Salpetersäure, bilden dabei 2 Atome Alloxan.

Um das Alloxan aus der Harnsäure zu bereiten, mischt man zu 2 Theilen Salpetersäure, nicht unter 1,45 spec. Gew., in einem passenden Gefäss, pulverisirte Harnsäure nach und nach in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren. Man setzt nicht eher wieder neue Harnsäure hinzu, als bis das Aufbrausen nachgelassen hat und die Flüssigkeit wieder erkaltet ist. Auf diese Weise bekommt man am Ende einen beinahe festen, weissen Brei von glänzenden kleinen Krystallen, den man zum Abtropfen auf einen reinen Ziegelstein legt oder auf vielfach zusammengelegtes dickes Löschpapier, welches die zurückgebliebene saure Mutterlauge einsaugt; man erhält dann nach 24 Stunden einen trocknen, weissen Kuchen. Man löst diese Masse in einer gleichen Gewichtsmenge kochenden Wassers und setzt die Lösung an einen warmen Ort zur langsamen Auskrystallisirung, bei welcher das Alloxan in grossen, diamantglänzenden, farblosen, durchsichtigen Krystallen anschiesst.

Die Eigenschaften, welche es im gereinigten Zustand besitzt, sind sehr unvollständig angegeben. So findet man nichts angeführt über seinen Geschmack, sein Verhalten in höherer Temperatur, ob es schmilzt, über die Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation *); sie bemer-

---

*) Es sei erlaubt auf pag. 339 unserer Abhandlung zu verweisen, wo bemerkt ist, dass wir uns eine nähere Untersuchung der Destillationsproducte des Alloxans, Alloxantins etc. vorbehalten. Die blosse Angabe, dass es beim Er-

ken nur, dass die Krystalle bei $+100^0$ schwach roth werden. In Wasser ist es leichtlöslich, die Haut bekommt von dieser Lösung nach einer Weile eine Purpurfarbe und einen unangenehmen Geruch. Die Lösung röthet Lackmus und setzt man ein wenig Alkali hinzu, so verschwindet zwar diese Eigenschaft, aber es bildet sich kein Salz, so dass das Alloxan eben so wenig als eine Säure betrachtet werden kann, als das Alloxantin. Von den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden wird es zersetzt und in andere Körper verwandelt, die weiter unten beschrieben werden sollen. Es treibt nicht die Kohlensäure aus kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde, und es kann ohne Veränderung mit Bleioxyd gekocht werden.

Aus Wasser krystallisirt es in zweierlei Formen, je nachdem es in der Wärme oder unter dem Erkalten anschiesst. Im ersteren Fall bekommt man das Alloxan wasserfrei in Krystallen, in an den Enden abgestumpften Rhomboïdal-Octaëdern, nach Art des Augits. Die Grundform ist ein schiefes und geschobenes mehrseitiges Prisma. In dem letzteren Fall enthalten sie sehr viel Wasser und werden in zollgrossen Dimensionen erhalten. Diese gehören dem Krystallsystem des

---

hitzen schmilzt, sich zersetzt, Blausäure entwickelt etc. schien uns zu ungenügend und unbedeutend, wie wir überhaupt noch eine Menge von Versuchen unerwähnt gelassen haben, weil sie keine positiven oder keine aufklärenden Resultate gegeben hatten. Wir würden durch Anführung derselben diesen ganzen Gegenstand zu einem schwer entwirrbaren Chaos gemacht haben. Was den Geschmack des Alloxans betrifft, so ist er säuerlich salzig, aber unangenehm wie metallisch. W.

Schwerspaths oder dem trimetrischen an und haben ein Rhomben-Octaëder zur Grundform. Diese verwittern leicht in der Luft, während Krystalle des wasserfreien Alloxans unverändert bleiben.

Das Verhalten des Alloxans zu Alkohol und Aether ist nicht angegeben worden.

Vermischt man eine Lösung von Alloxan in Wasser mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird tief indigblau. Diese Reaction weist aus, dass Brugnatelli's erythrische Säure Alloxan gewesen ist oder vorzüglich enthalten hat. Wird eine Lösung von Alloxan mit Bleisuperoxyd vermischt und gelinde erhitzt, so geht Kohlensäuregas weg, das Bleisuperoxyd verwandelt sich in kohlensaures Bleioxyd, und die Lösung enthält nur Harnstoff ohne Spur von aufgelöstem Bleioxyd.

Das Alloxan wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,38	4	30,34
Stickstoff	17,96	2	17,55
Wasserstoff	2,57	4	2,47
Sauerstoff	49,09	5	49,64.

$= C^4N^2H^4 + 5O$, oder $2C^2NH^2 + 5O$. Atomgewicht $= 1007{,}739$. Liebig und Wöhler rechnen es doppelt so gross. Die wasserhaltigen Krystalle des Alloxans verlieren beim Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure 26 Procent Wasser, was 3 Atomen Wasser auf 1 Atom Alloxan entspricht. Die genaue Zahl ist 25,05, aber es ist unmöglich, einen verwitternden Körper vollkommen zu trocknen.

Die Erklärung der Zersetzung des Alloxans durch Bleisuperoxyd ist einfach:

2 Atome Alloxan	$= 8C + 4N + 8H + 10O$
von denen abgeht	
1 Atom Harnstoff	$= 2C + 4N + 8H + 2O,$
lassen übrig . .	$= 6C + 8O,$

die mit 4 Atomen Sauerstoff aus dem Bleisuperoxyd 6 Atome Kohlensäure bilden, wovon 2 von dem Bleioxyd gebunden werden und 4 in Gestalt von Gas weggehen. — Dieser Versuch beweist hinreichend, dass das Alloxan nicht als $C^4H^4O^2 + \ddot{N}$ betrachtet werden kann; aber zum Ueberfluss fanden Liebig und Wöhler, dass es mit Schwefelsäure und metallischem Kupfer behandelt, nicht Stickoxydgas oder Kupfersalz bildete.

Das Alloxantin kann mit Leichtigkeit auf mehrfache Weise aus dem Alloxan wieder hergestellt werden, was im Ganzen vollkommen einer Reduction durch Wasserstoff gleicht, was aber in nichts anderem besteht, als in dem Vermögen des Alloxans, sich wieder mit Wasserstoff zu Alloxantin zu verbinden. Und dieses Factum zeigt, dass wir in der organischen Chemie vielleicht mehrere Verhältnisse unrichtig erklären, wo wir die beobachteten Veränderungen als von einer Wegnahme von Sauerstoff herrührend betrachten, während sie in einer Hinzufügung von Wasserstoff zu dem Radical des organischen Oxyds bestehen.

1. Leitet man in eine Auflösung von Alloxan in Wasser Schwefelwasserstoff, so wird sie sogleich milchig von niederfallendem Schwefel. Setzt man den Versuch fort, bis die Flüssigkeit freien

Schwefelwasserstoff enthält, so bildet sie ein Magma von kleinen Alloxantinkrystallen und gefälltem Schwefel, welches durch kochendes Wasser geschieden werden kann; man bekommt dann aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit sehr reines Alloxantin und der Schwefel bleibt auf dem Filtrum zurück.

2. Vermischt man eine Alloxanlösung mit ein wenig Salzsäure und legt Zink hinein, so setzt sich in einigen Stunden reichlich zinkfreies Alloxantin ab.

3. Wenn man eine Lösung von Alloxan mit einer Lösung von Zinnchlorür vermischt, so bildet sich auf Kosten des Wassers Zinnchlorid während Alloxantin niederfällt.

4. In einer Alloxanlösung, die dem Strom einer schwachen elektrischen Säure ausgesetzt wird, bekleidet sich der — Poldrath mit einer Krystallisation von Alloxantin und entwickelt keine Spur von Wasserstoffgas, während der + Poldrath Sauerstoffgas entwickelt.

Das Umgekehrte findet statt, wenn man eine kochendheisse, gesättigte Auflösung des Alloxantins mit Salpetersäure mischt, dann entwickelt sich Stickoxydgas und aus der Flüssigkeit bekommt man Alloxan; oder wenn man die Alloxantinlösung mit salpetersaurem Silberoxyd mischt, so fällt metallisches Silber nieder und aus der Flüssigkeit schiesst, nach gehöriger Concentrirung, Alloxan an. Man kann also nach Belieben das eine in das andere verwandeln. — Dieses Verhalten, wiewohl hier zum ersten Male dargelegt, ist gewiss nicht das einzige in seiner Art, und

wird vermuthlich von wichtiger Anwendung für viele Fälle in der organischen Chemie werden.

2. *Alloxantin mit Schwefelwasserstoff.* Wenn man die Flüssigkeit, worin das Alloxan durch Schwefelwasserstoff in Alloxantin bei gewöhnlicher Lufttemperatur verwandelt worden ist, bis zum Kochen erhitzt, um darin das Alloxantin aufgelöst zu erhalten, und dann Schwefelwasserstoff so lange hineinleitet, als die Zersetzung fortdauert (oder wenn man gleich von Anfang an eine kochende Auflösung von Alloxan anwendet), so fällt von Neuem Schwefel nieder, und vom Alloxantin wird noch mehr Wasserstoff gebunden, wodurch ein weit leichter löslicher Körper entsteht, der, gleich wie die vorhergehenden, aus denen er entstanden ist, die Eigenschaft besitzt, Lackmus zu röthen, ohne dessen ungeachtet bestimmte Charaktere einer Säure zu besitzen. Wöhler und Liebig scheint der eigentliche Vorgang bei dieser Behandlung entgangen zu sein, und ungeachtet ihre Versuche die Thatsachen enthalten, welche zur Beurtheilung derselben erfordert werden, so wurden sie doch dadurch zu verwickelteren Ansichten geleitet. Ich werde daher zuerst die viel einfachere Ansicht darstellen, nach welcher ich die Resultate betrachten zu müssen glaube.

Der in der Lösung befindliche Körper besitzt nämlich die Eigenschaft, bei Zumischung einer Alloxanlösung die Bildung von Alloxantin zu veranlassen, welches dann auskrystallisirt. Dies zeigt, dass der neue Körper ein additionelles Wasserstoff-Aequivalent aufgenommen hat, welches von dem Alloxan wieder weggenommen wird, wodurch

sie sich beide in Alloxantin verwandeln. Der neue Körper besteht also aus $8C + 4N + 12H + 10O$, oder aus $C^4N^2H^6 + 5O$. —

Wird diese Lösung nun, anstatt mit Alloxan, mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so entwickelt sich Kohlensäuregas, während sich ein reichlicher Niederschlag von einem weissen, krystallinischen Körper absetzt.

Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	30,470	8	30,12
Stickstoff	25,913	6	26,11
Wasserstoff	4,366	14	4,40
Sauerstoff	39,251	8	39,37.

Da dieser Körper 2 Atome Sauerstoff weniger enthält, als das Alloxantin, bei demselben Kohlenstoffgehalt, so könnte es scheinen, als habe der Schwefelwasserstoff eine Reduction bewirkt, aber dann könnte er mit Alloxan kein Alloxantin mehr hervorbringen. — Diese Reduction ist also bewirkt durch das Ammoniak, welches sich dabei in Amid verwandelt hat, indem sich die 2 Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak und die additionellen 2 Atome Wasserstoff, sich je mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser verbanden, wodurch sich gebildet hat

$$(8C + 4N + 10H + 8O) + NH^2.$$

Oder eine Verbindung von

1 At. unverändertem Alloxantin	$= 4C + 2N + 5H + 5O$
1 At. Alloxantinamid	$= 4C + 4N + 9H + 3O$
	$= 8C + 6N + 14H + 8O.$

Worin das Alloxantinamid besteht aus:

1 Atom . .	$= 4C + 2N + 5H + 3O$
1 Atom Amid	$= 2N + 4H$
	$= 4C + 4N + 9H + 3O.$

Denselben Körper kann man erhalten, wenn eine gesättigte Lösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Schwefelammonium vermischt wird, bis die freie Säure beinahe, aber nicht vollständig gesättigt ist. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag gewaschen, in kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung vom Schwefel abfiltrirt und mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, wobei die ganze Masse zu einer blendend weissen, krystallisirten Masse erstarrt.

Er wird auch gebildet, wenn man das Alloxan mit Zink und Salzsäure in Alloxantin verwandelt, wobei ein Theil des letzteren sich mit noch mehr Wasserstoff verbindet zu der wasserstoffhaltigeren Art von Alloxantin, die dann in der Auflösung zurückbleibt. Giesst man diese dann ab und vermischt sie mit kohlensaurem Ammoniak, bis das Zink sich wieder aufgelöst hat, so schiesst die neue Verbindung nach Verlauf einiger Zeit daraus an.

Sie hat folgende Eigenschaften: Sie wird beim Trocknen rosenroth und bei $+100^{0}$ blutroth, aber dabei geht kein Ammoniak weg. Sie löst sich in kochendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab; ein Zusatz von kohlensaurem Ammoniak scheidet sie noch vollständiger ab. Ihre Auflösung reducirt Silbersalze augenblicklich, sie gibt mit Barytsalzen einen weissen, und mit Bleioxydsalzen einen gelben Niederschlag. Kalihydrat entwickelt Ammoniak und löst sie auf,

aber Säuren fällen nichts aus der Lösung; es ist wahrscheinlich, dass sich dabei Ammoniak auf Kosten des Wassers bildet, und dass der neue Körper wieder hergestellt und in dem Kali aufgelöst werde. Wird er mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, so zieht die Säure auch Ammoniak aus, und der neue Körper wird wieder gebildet. Er bleibt dabei in der Säure ungelöst, löst sich aber beim Waschen auf, bevor noch die Säure gänzlich weggewaschen ist. Aus dem Waschwasser setzt sich nach einigen Stunden regenerirtes Alloxantin ab, und aus der mit kohlensaurer Baryterde von der Schwefelsäure befreiten Mutterlauge setzen sich nach der Verdunstung Krystalle ab, die der Oxalsäure gleichen. Aus der Auflösung des Alloxantinamids in warmer Salzsäure schossen beim Erkalten Krystalle an, die Alloxantin zu sein schienen, in Betreff der Form aber davon bestimmt verschieden waren. Etwas Harnstoff war ausserdem in der Mutterlauge enthalten. Wenn die Salzsäure, auf Kosten des Wassers, Ammoniak regenerirt, so muss das wasserstoffhaltigere Alloxantin wieder hergestellt werden. Sie vermuthen; dass es Alloxantin sei, aber sie fanden den Wasserstoffgehalt bei der Analyse davon abweichend, ob aber geringer oder grösser als im Alloxantin, ist nicht angegeben worden. Weiter unten kommen wir darauf wieder zurück.

Wenn die mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung, nach Abscheidung des Schwefels, in einer Retorte destillirt wird, um sie ohne Zutritt der Luft zu verdunsten, so setzt sich bei dem Erkalten ein weisser, warzenförmiger Kör-

per in Gestalt einer weissen Rinde ab, der beim Trocknen roth wird, sich schwer in kaltem Wasser löst, sauer reagirt und schmeckt, Silbersalze augenblicklich reducirt, mit Ammoniak aber wenig mehr von dem erwähnten Amid liefert. In warmer Salzsäure aufgelöst gibt er die eben angeführten alloxantinähnlichen Krystallisationen. Die Mutterlauge, aus der sich die warzenförmige Masse abgesetzt hat, gibt gelbliche, harte, durchsichtige Krystalle, darauf Krystalle, die sich der Oxalsäure ähnlich verhalten, und die Flüssigkeit enthält Ammoniak. — Daraus sieht man ein, dass der neue Körper nicht das Kochen verträgt ohne zersetzt zu werden. Die Verdunstung im luftleeren Raum über Schwefelsäure wurde nicht versucht.

Liebig und Wöhler scheinen sich von der Natur der durch Behandlung des Alloxantins in der Wäme mit Schwefelwasserstoff gebildeten Producte keine bestimmte Vorstellung gemacht zu haben. Den Niederschlag mit Ammoniak betrachten sie als ein Ammoniaksalz von einer Säure, welche sie *Dialursäure* nennen, die aus $C^8N^4H^8O^8$ bestehen soll, welche sie aber niemals unter den Zersetzungs-Producten des Amids auffinden konnten.

Die hier angeführten Thatsachen scheinen uns mit 3 Oxyden von ternären Radicalen bekannt zu machen, in welchen das Radical durch Aufnahme von Wasserstoff verändert wird, während Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff darin unverändert bleiben. Für das wasserstoffreichste will ich den empyrischen Namen *Alloxantan* vorschlagen, um die Analogie in der Benennung zu erhalten. Wir haben dann:

Alloxan $= C^4 N^2 H^4 + 5O$
Alloxantin $= C^4 N^2 H^5 + 5O$
Alloxantan $= C^4 N^2 H^6 + 5O$.

3. *Alloxantin mit Salzbasen.* A. *Ammoniak beim Zutritt der Luft.* Wenn Alloxantin in einem offenen Gefäss mit Ammoniak vermischt und damit in gelinder Wärme erhalten, und Ammoniak und Wasser von Zeit zu Zeit in dem Maasse, als sie verdunsten, ersetzt werden, so wird Sauerstoff absorbirt, und man bekommt zuletzt ein Ammoniaksalz, welches nach dem Eintrocknen und Wiederauflösen zur Krystallisation sehr rein erhalten wird. Dieses Salz ist oxalursaures Ammoniak. Die Beschreibung der Säure folgt weiter unten ausführlicher, ich will hier nur erwähnen, dass sie aus $C^6 N^4 H^6 O^7$ besteht. Der interessante Verlauf ihrer Bildung wird auf folgende Weise erklärt: 6 Atome Alloxantin bilden 4 Atome Oxalursäure nach folgender Gleichung:

6 Atome Alloxantin $= 24C + 12N + 30H + 30O$
4 Atome Oxalursäure $= 24C + 16N + 24H + 28O$.

Aus der Vergleichung dieser Zahlen ergibt sich, dass beide dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, dass aber die 4 Atome Oxalursäure 4 Atome Stickstoff mehr, aber 6 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger enthalten, als die 6 Atome Alloxantin. Diese 4 Atome Stickstoff rühren von dem Ammoniak her, deren entsprechende 12 Atome Wasserstoff mit 6 Atomen Wasserstoff aus dem Alloxan, oder zusammen 18 Atome, zu 9 Atomen Wasser oxydirt werden, wozu 2 Atome Sauerstoff aus dem Alloxantin verbraucht und 7 aus der Luft aufgenommen werden. Aus 6 Atomen Alloxantin, 2 Atomen Ammoniak

und 7 Atomen Sauerstoff entstehen also 2 Atome Oxalursäure und 9 Atome Wasser.

B. *Ammoniak bei Abschluss der Luft* bringt andere Resultate hervor. Wird eine luftfreie Lösung von Alloxantin damit gekocht, bis die im Anfange entstandene Purpurfarbe wieder verschwunden ist, so schiesst beim Erkalten aus der dann gelbgefärbten Lösung eine chamoisfarbene Krystallrinde an. Die gelbe Mutterlauge färbt sich in Berührung mit Luft purpurroth, setzt darauf grüne, im Durchsehen rothe Krystalle von sogenanntem purpursauren Ammoniak ab, und erstarrt am Ende zu einer gelatinösen Masse. Die Producte von dieser Zersetzung sind noch nicht genügend beschrieben worden. Aus zerstreuten Angaben erkennt man jedoch, dass sich darunter ein neuer Körper, das Uramil (wovon weiter unten), befindet, der auf Kosten der Luft mit Ammoniak purpursaures Ammoniak liefert.

C. *Alloxantin mit Baryterdehydrat.* Tropft man Barytwasser in eine luftfreie Lösung von Alloxantin in Wasser, so entsteht bei jedem Tropfen ein tief veilchenblauer Niederschlag, der sich farblos wieder auflöst. Nach einem gewissen Zusatz trübt sich die ganze Masse von einem schnell entstehenden blassrothen, pulverförmigen Niederschlag, es bildet sich zwar dann noch etwas von dem blauen Niederschlag bei neuem Zusatz, aber bald wird die Lösung durch neuen Zusatz von Barytwasser weiss gefällt. Der röthliche und weisse Niederschlag sind nicht einerlei Körper. Der erstere ist sehr leicht und locker und enthält 34,3 Procent Baryterde. Seiner Natur nach ist er noch unbekannt; es wird vermuthet, dass er

identisch mit dem sei, welcher aus der Lösung des Alloxantinamids beim Vermischen mit Chlorbarium entsteht. Aber der weisse Niederschlag ist eine Verbindung der Baryterde mit einer neuen Säure, die Alloxansäure genannt worden ist, und auf welche wir wieder zurückkommen werden.

Vermischt man eine Lösung von Alloxantin auf ein Mal mit viel Barytwasser, so entsteht ein dicker veilchenblauer Niederschlag, der beim Erhitzen die nun erwähnte Veränderung erleidet, farblos wird und sich dann auflöst. Es ist nicht untersucht worden, was die Lösung dann enthält, wird aber mehr Barytwasser zu derselben gesetzt, so bilden sich die vorhergehenden Verbindungen.

D. *Alloxantin mit Metalloxyden.* Es ist bereits angeführt, dass eine Alloxantinlösung mit *Bleioxyd* gekocht werden kann, ohne dass sie sich verändert. Mit *Bleisuperoxyd* liefert sie aber, wie das Alloxan, Kohlensäure und Harnstoff. Eine grössere Menge von Superoxyd wird hierbei durch den grösseren Gehalt von Wasserstoff des Alloxantins zu Oxyd reducirt, so dass sich mehr kohlensauses Bleioxyd und weniger freie Kohlensäure bildet. Die Harnstofflösung setzt eine geringe Menge eines weissen, in Wasser wenig löslichen, aber in kaustischem Ammoniak löslichen Körpers ab, wobei auch noch Spuren von Alloxan erhalten werden. Seine Natur ist nicht untersucht worden. Beim Erhitzen einer Alloxantinlösung mit *Silberoxyd* entsteht eine Gasentwickelung, das Silber wird reducirt und in der Flüssigkeit löst sich oxalursaures Silberoxyd auf. Hierbei wird so viel Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt, dass der Stickstoff zur Bildung von Oxa-

lursäure hinreicht. 2 Atome Alloxantin reduciren 3 Atome Silberoxyd und bilden 1 Atom Oxalursäure, 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Wasser. *Quecksilberoxyd* wird durch eine Alloxantinlösung reducirt ohne Gasentwickelung, in der Flüssigkeit löst sich ein Quecksilbersalz auf, welches alloxansaures Quecksilberoxyd zu sein scheint.

E. *Alloxantin mit Salzen.* Wenn eine durch Kochen von Luft befreite Lösung von Salmiak mit einer ebenfalls luftfreien Lösung von Alloxantin vermischt wird, so färbt sich das Gemisch sogleich purpurroth. Nach einigen Augenblicken nimmt die Farbe ab, die Flüssigkeit trübt sich stark und es scheiden sich röthliche, seideglänzende Krystalle ab, die ein neuer, in Wasser unlöslicher Körper sind, den Wöhler und Liebig *Uramil* genannt haben und welcher aus $C^4N^5H^5O^3$ besteht. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Alloxan, Salmiak und freie Salzsäure. Der Verlauf der Zersetzung besteht darin, dass sich mit 2 Atomen Alloxantin 1 Atom Ammoniak, welches seine Salzsäure verliert, verbindet, und dabei entstehen, wie die folgende Vergleichung lehrt:

Von	2 At. Alloxantin	$= 8C + 4N + 10H + 10O$
	u. 1 At. Ammoniak	$= 1N + 3H$
		$= 8C + 5N + 13H + 10O,$
	1 Atom Uramil	$= 4C + 3N + 5H + 3O$
	1 Atom Alloxan	$= 4C + 2N + 4H + 5O$
	2 Atome Wasser	$= 4H + 2O$
		$= 8C + 5N + 13H + 10O.$

Mit anderen Ammoniaksalzen findet dieselbe Zersetzung statt; die Säure wird in der Flüssig-

keit frei und das Uramil fällt nieder, gewöhnlich aber gefärbt und weniger krystallinisch.

Fritzsche fand, dass eine Lösung von Alloxantin das neutrale essigsaure Bleioxyd fällt. Der Niederschlag ist weiss und enthält 66 Procent Bleioxyd. Die mit Bleisalz ausgefällte, filtrirte und gekochte Flüssigkeit gibt einen neuen, schweren und körnigen Niederschlag, welcher 88 Procent Bleioxyd enthält. Was in diesen beiden Fällen mit dem Bleioxyd verbunden war, ist nicht untersucht worden. Vermuthlich sind die beiden Niederschläge dem analog, welcher durch Barytwasser hervorgebracht wird.

Dass Silbersalze reducirt werden und das Alloxantin in Alloxan verwandeln, ist bereits angeführt worden.

Parabansäure. *Zersetzungsproducte von Alloxan.* **1.** *Alloxan mit Salpetersäure.* Behandelt man Alloxan mit starker Salpetersäure in der Wärme, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickoxydgas, und aus der erkaltenden Säure schiesst eine neue Säure an, die *Parabansäure* genannt worden ist (wahrscheinlich von *παραβαινω*, ich gehe über). Am leichtesten bekommt man sie aus der Harnsäure, wenn man diese in der Wärme mit 8 Theilen Salpetersäure von mässiger Stärke behandelt, zur gehörigen Concentration verdunstet und erkalten lässt, wobei gewöhnlich die ganze Flüssigkeit zu einer Masse von blättrigen Krystallen erstarrt. Zuweilen ist jedoch zur Krystallisirung einige Ruhe erforderlich. Lässt man bei der Bereitung von Alloxan die Säure sich erhitzen, so bekommt man nur Parabansäure, und keine Spur von Alloxan.

Die saure Masse legt man auf einen reinen Ziegelstein oder auf dickes Löschpapier, zur Entfernung der Lauge, und reinigt dann die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren.

Diese Säure bildet farblose, durchsichtige, dünne, sechsseitige Prismen, schmeckt scharf sauer, ungefähr wie Oxalsäure, schmilzt erst weit über $+100^0$, wobei ein Theil sich unverändert sublimirt, ein anderer Theil aber unter Entwickelung von Blausäure zersetzt wird. Die Krystalle dieser Säure verwittern nicht in der Luft und behalten ihre Form und Durchsichtigkeit bei $+100^0$, aber sie nehmen dabei doch eine röthliche Farbe an. Die Säure ist in Wasser viel leichtlöslicher, als Oxalsäure. Die Parabansäure verträgt in Auflösung das Kochen, auch nach Zumischung von anderen Säuren, ohne sich zu verändern. Die krystallisirte Säure fanden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,940	3	31,91
Stickstoff	24,650	2	24,62
Wasserstoff	1,876	2	1,73
Sauerstoff	41,534	3	41,74.

In diesem Zustande enthält sie jedoch 1 Atom Wasser, so dass die Krystalle wasserhaltige Säure sind, was sich bei der Analyse des Silbersalzes zeigte, welches 70,62 Procent Silberoxyd enthält und das Atomgewicht $=603,9$ gab. Aber $C^3N^2O^2$ gibt das Atomgewicht zu 606,32 und in 100 Theilen die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	3	Atome	37,81
Stickstoff	2	—	29,20
Sauerstoff	2	—	32,99.

Sie bildet also das interessante Beispiel einer

Säure mit binärem Radical dar, welches aus $C^5N^2 + 2O$ besteht. Die krystallisirte Säure ist $= C^5N^2O^2 + \dot{H}$. Wöhler und Liebig rechnen für sie, gleichwie für die meisten in dieser Arbeit abgehandelten Körper das Atomgewicht doppelt so hoch.

Die Entstehung der Parabansäure aus Alloxan ergibt sich aus Folgendem:

Von 1 Atom Alloxan	=	$4C + 2N + 4H + 5O$
Geht ab 1 At. krystallisirte Parabansäure	=	$3C + 2N + 2H + 4O$
bleibt . .	=	$1C \quad + 2H + O.$

Wasserstoff und Sauerstoff haben sich zu Wasser verbunden, und der Kohlenstoff hat sich auf Kosten der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt.

Diese Säure hat dieselbe Neigung, mit Basen verbunden in ihrer Auflösung in Wasser zersetzt zu werden und neue Producte hervorzubringen, wie die Cyansäure, so dass, wenn man die Säure in der Kälte mit der Basis sättigt, und der geringsten Erwärmung unterwirft, die Lösung keine Spur von Parabansäure mehr enthält. Liebig und Wöhler haben nicht versucht, unvollkommen oder fast genau gesättigte Lösungen in luftleerem Raum über Schwefelsäure zu verdunsten, auch nicht sie mit wasserfreiem Alkohol hervorzubringen oder auszufällen. Bis jetzt ist von dieser Säure kein anderes Salz, als das mit Silberoxyd bekannt geworden. Dieses Salz wird gebildet, wenn man eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd mit Parabansäure vermischt; es fällt dann in Gestalt eines weissen schweren Pulvers nieder. Setzt man darauf Ammoniak vorsichtig zu der sauren

Flüssigkeit, so bekommt man noch mehr davon, aber dies letztere ist gelblich.

Die Parabansäure, mit einer Basis gesättigt und dann gekocht, bindet für jedes Atom krystallisirte wasserhaltige Säure 1 Atom Wasser, und aus 2 Atomen Parabansäure entsteht 1 Atom wasserhaltige Oxalursäure, so dass sich das parabansaure Salz ganz einfach in oxalursaures umsetzt.

Oxalursäure. Man löst die Parabansäure bis zur Sättigung in kaustischem Ammoniak, kocht die Lösung und lässt sie dann erkalten. Dabei erstarrt sie zu einem Brei von kleinen, blendend weissen Krystallnadeln, was oxalursaures Ammoniak ist. Das Salz entsteht auch ohne Beihülfe von Wärme, aber dann ist für seine Bildung eine längere Zeit nöthig. Oxalursäure.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass die Oxalursäure auch bei anderen Gelegenheiten gebildet wird. Wird Harnsäure in verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung aufgelöst, und die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak vermischt, so setzt sie ein unreines oxalursaures Ammoniak in gelben Flocken oder in gelben nadelförmigen Krystallen ab, das durch Auflösen in kochendem Wasser und Behandeln mit Blutlaugenkohle rein und farblos erhalten wird.

Auch ist bemerkt, dass Alloxantin, mit Ammoniak vermischt und der Einwirkung von Luft in gelinder Wärme ausgesetzt, ein sehr reines oxalursaures Ammoniak liefert.

Aus dem Ammoniaksalz bekommt man die Säure leicht rein, wenn dessen Lösung in kochendem Wasser mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischt und so schnell wie mög-

lich abgekühlt wird. Die Säure setzt sich dann als ein weisses, lockeres Krystallpulver ab, welches so schwer löslich ist, dass es ohne grossen Verlust mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Diese Säure ist eine starke Säure, schmeckt sauer, röthet Lackmuspapier und gibt wohl characterisirte Salze. In erhöhter Temperatur wird sie zerstört, aber es fehlen alle übrigen Angaben über ihr Verhalten bei der trocknen Destillation. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, so dass sie aus der Auflösung des Ammoniaksalzes, welches ebenfalls schwer löslich ist, durch andere Säuren gefällt werden kann. Inzwischen, wie wenig Oxalursäure sich auch in kaltem Wasser auflöst, so bekommt das Wasser doch davon einen deutlich sauren Geschmack und die Eigenschaft, Lackmus zu röthen. In kochendem Wasser ist sie viel leichter löslich; aber sie verträgt nicht anhaltendes Kochen, sondern sie wird hierbei zersetzt. Ist die Lösung hinreichend lange gekocht, so setzt sich beim Erkalten nichts daraus ab, und, wird sie concentrirt, so schiesst daraus zuerst oxalsaurer Harnstoff und darauf reine Oxalsäure an. Dieser Umstand hat zu ihrer Benennung Veranlassung gegeben.

Sie analysirten diese Säure sowohl im wasserhaltigen Zustande, als auch in ihrer Verbindung mit Silberoxyd, und fanden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	29,4	6	29,59
Stickstoff	22,8	4	22,84
Wasserstoff	2,4	6	2,41
Sauerstoff	45,1	7	45,16.

Atomgewicht = 1550,43. Diese Säure besteht

also aus $2C^3N^2H^3 + 7O$. D. h. sie enthält das Radical der Parabansäure, zu dem 3 Atome Wasserstoff hinzu gekommen sind. Die krystallisirte Oxalursäure enthält ein Atom chemisch gebundenes Wasser und die einfachen Bestandtheile in einem solchen Verhältnisse, dass daraus 2 Atome Oxalsäure und 1 Atom Harnstoff entstehen können, woraus sich ihre Verwandlung beim Kochen in ein Gemisch von Oxalsäure und oxalsaurem Harnstoff erklärt.

Von den oxalursauren Salzen sind nur folgende untersucht:

Oxalursaures Ammoniak, $\dot{N}H^4 + \begin{smallmatrix}6\\6\\4\end{smallmatrix}\overset{\cdots\cdots}{O}$, ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, weit leichter löslich in kochendem, aus dem es beim Erkalten in seideglänzenden Krystallen anschiesst. Es enthält kein Krystallwasser und verliert bei $+121^0$ nichts an Gewicht.

Das *Kalksalz* ist schwer löslich in kaltem Wasser; man bekommt es in durchsichtigen Krystallen, sowohl durch doppelte Zersetzung in warmen Lösungen, worauf es beim Erkalten anschiesst, als auch wenn die Parabansäure mit kohlensaurer Kalkerde gekocht wird, und man die Lösung erkalten lässt. Wird die Lösung dieses Salzes mit Kalkwasser vermischt, so fällt ein gelatinöses, basisches Salz nieder, welches bis zu einem gewissen Grade in kochendem Wasser löslich ist, und leicht von Säuren, selbst von Essigsäure aufgenommen wird.

Das *Silberoxydsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, in dicken weissen Massen nieder, die sich unverändert in heissem Wasser auf-

lösen, und daraus in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln wieder anschiessen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

2. *Alloxan mit Schwefelsäure und Salzsäure.* Löst man wasserfreie Krystalle von Alloxan in concentrirter Salzsäure oder in etwas verdünnter Schwefelsäure, und erhitzt das Gemisch, so entsteht ein Aufbrausen von Kohlensäuregas, was fortdauert, so lange noch unzersetztes Alloxan übrig ist, und während des Fortgangs bilden sich unaufhörlich neue Producte. Wird die Auflösung nur einige Minuten lang erhitzt, so schiesst beim Erkalten Alloxantin an, und die Flüssigkeit enthält, neben der angewandten Säure, Oxalsäure und Ammoniak.

Liebig und Wöhler erklären diese Zersetzung so, dass aus 4 Atomen Alloxan entstehen

1 At. Oxalursäure	$= 6C + 4N + 6H + 7O$
2 At. Alloxantin	$= 8C + 4N + 10H + 10O$
1 At. Oxalsäure	$= 2C + \quad + 3O$
4 At. Alloxantin	$= 16C + 8N + 16H + 20O$;

dass aber dabei die Oxalursäure durch die Einwirkung der Säure sich verwandelt in Oxalsäure und cyansaures Ammoniak, welches sich wieder in zweifach kohlensaures Ammoniak zersetzt, dessen Kohlensäure ausgetrieben wird. Diese Methode kann anwendbar sein, wenn man sich schnell Alloxantin aus Alloxan verschaffen will.

Beim fortgesetzten Kochen entstehen ganz andere Producte; das Alloxantin verschwindet und an seiner Stelle setzt sich ein neuer, gelber, pulverförmiger Körper ab, der äusserst schwerlöslich in Wasser ist.

Liebig und Wöhler bemerken, dass man, bei der Verwandlung des Alloxans in Alloxantin mittelst Salzsäure und Zink, oft auch denselben Körper erhalte, und sich dieser als eine gelbe krystallinische Rinde absetze, die man leicht auswaschen könne. Dieser Körper löst sich leicht in Ammoniak auf, und nach einer Weile schiessen daraus gelbe, glänzende Krystalle an. Der aufgelöste Körper kann wieder abgeschieden werden, wenn man das Ammoniak mit Essigsäure sättigt, worauf er sich nach einigen Tagen absetzt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist aus dem Grunde merkwürdig, weil er ein niedrigerer Oxydationsgrad des Radicals der Oxalursäure zu sein scheint. Er zeigte sich nämlich zusammengesetzt aus $2C^3N^2H^3 + 5O$; er enthält also 2 Atome Sauerstoff weniger, als die Oxalursäure. Setzt man zu dem gelben Körper einen grossen Ueberschuss von Ammoniak und erwärmt, so verwandelt er sich in eine gelbe gelatinöse Masse, die in Wasser und Ammoniak schwer löslich ist, und welche dem Salz gleicht, welches sie mykomelinsaures Ammoniak nennen, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Wird die gelbe krystallisirende Ammoniakverbindung in einem grossen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak aufgelöst und dann lange gekocht, so verliert sie am Ende die röthliche Farbe und es schiesst daraus nach einiger Concentrirung ein Ammoniaksalz mit einer neuen Säure in 4seitigen durchsichtigen Nadeln an. Dieses Salz löst sich leicht in kochendem Wasser und die Säure kann mit Schwefelsäure in krystallinischen Flocken ausgefällt werden. Sie ist nicht genauer unter-

sucht worden und gehört zu der grossen Anzahl von Nebenproducten, die durch zukünftige Untersuchungen zu erforschen übrig sind.

3. *Alloxan mit schwefliger Säure.* Leitet man schwefligsaures Gas in eine kalte gesättigte Lösung von Alloxan in Wasser, so verschwindet der Geruch der schwefligen Säure. Wird das Einleiten fortgesetzt, bis die Flüssigkeit anfängt, nach schwefliger Säure zu riechen, und sie dann im Wasserbade bis zu einem gewissen Grade verdunstet, so schiessen daraus nach dem Erkalten ausgezeichnet grosse, durchsichtige Tafeln an, die in der Luft verwittern. Diese Krystalle sind ein neuer, noch nicht hinreichend untersuchter Körper, der keinen eigenthümlichen Namen erhalten hat. Seine Lösung in Wasser, mit Ammoniak vermischt, erstarrt zu einer kleisterartigen, durchsichtigen, röthlichen Masse, die im Wasser wenig löslich ist.

Wird die Alloxanlösung mit schwefliger Säure übersättigt und gekocht, so schiesst darauf aus der erkaltenden Flüssigkeit Alloxantin an. Man könnte sagen, dass die schweflige Säure auf Kosten des Wassers zu Schwefelsäure oxydirt werde und sich der Wasserstoff mit dem Alloxan zu Alloxantin verbinde. — Man sieht, dass die Veränderungen des Alloxans durch schweflige Säure, gehörig entwickelt, von eben so grossem Werth zu werden versprechen, wie der Einfluss von fast jedem einzelnen Reagens darauf.

Alloxansäure. 4. *Alloxan mit Salzbasen.* Kommt Alloxan mit einer Basis in Berührung, so verbindet es sich damit; von 1 Atom Alloxan geht 1 Atom Wasser weg, es bildet sich eine neue Säure, die

1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff weniger enthält, als das Alloxan, und sich mit der Base verbindet. Diese Säure ist *Alloxansäure* genannt worden. Ammoniak gibt dagegen andere Resultate, die nachher beschrieben werden sollen.

Eine warme Auflösung von Alloxan gibt, mit Barytwasser vermischt, einen Niederschlag, der sich wieder auflöst; fährt man aber mit dem Zumischen von Barytwasser fort, so trübt sich die Flüssigkeit bald durch und durch. Lässt man sie dann in Ruhe, so setzt sich daraus eine Menge alloxansaurer Baryterde in glänzenden, krystallinischen Blättchen ab, und, wenn der Zusatz von Barytwasser richtig abgepasst war, so bleibt in der Flüssigkeit nichts anderes zurück, als eine kleine Menge desselben Salzes. Enthielt das Alloxan Spuren von Alloxantin, so wird das Salz röthlich. Vermischt man eine Alloxanlösung mit Chlorbarium und darauf mit Ammoniak, so bekommt man dasselbe Salz, aber dieses ist dann gallertartiger.

Wird das Barytsalz mit der nöthigen Vorsicht durch Schwefelsäure zersetzt, so bekommt man schwefelsaure Baryterde und Alloxansäure.

Verdunstet man die saure Lösung bis zur Syrupsdicke und überlässt sie sich selbst, so schiesst sie nach einigen Tagen zu einer, aus strahligen Krystallen zusammengewebten Masse an, die, wenn sie frei von überschüssiger Schwefelsäure war, sich trocken erhält. Sie ist eine sehr starke Säure, von scharf saurem Geschmack, und leicht löslich in Wasser. Die Alloxansäure treibt mit Leichtigkeit sogar Essigsäure aus ihren Verbindungen aus. Die einzelnen Eigenschaften dieser Säure

sind im Uebrigen noch wenig studirt worden. Durch die Analyse ihres Silbersalzes wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,03	4	34,152
Stickstoff	19,71	2	19,775
Wasserstoff	1,58	2	1,394
Sauerstoff	44,68	4	44,679.

Sie besteht also aus $C^4N^2H^2+4O$. Ihr Atomgewicht $=895,268$. Liebig und Wöhler berechnen es doppelt so gross und nehmen an, dass 1 Atom Säure 2 Atome Basis zur Sättigung bedürfe.

Die Verbindung dieser Säure mit Wasser, welche wahrscheinlich die Krystalle der Säure sind, besteht aus $C^4N^2H^2O^4+\dot{H}$, und hat dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Alloxan. Dieser Umstand verdient eine ganz besondere Aufmerksamkeit. Die Bildung der Säure geht ganz so vor, als wenn aus 1 Atom Alloxan durch 1 Atom Basis 1 Atom chemisch gebundenes Wasser ausgetrieben würde. Nun zeigt es sich aber hier, dass das Verhältniss ein ganz anderes gewesen ist, und dass sich 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu Wasser verbunden haben, welches aus der Verbindung weggegangen ist und das Oxyd von einem anderen Radical zurückgelassen hat, welches sich wieder mit dem neu gebildeten Wasser verbinden kann, aber nun wie mit einem damit verbundenen basischen Oxyde und nicht mit den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff; daher wird kein Alloxan mehr wiedergebildet, weil dieses das Oxyd von einem anderen Radical ist. Schwefelwasserstoff, durch die Lösung von wasserhaltiger Alloxansäure

geleitet, verändert sie nicht, und bringt kein Alloxantin damit hervor; Zink wird von der Alloxansäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu alloxansaurem Zinkoxyd aufgelöst, ohne dass eine Spur von Alloxantin entsteht. Dieser Umstand zeigt auf die entscheidendste Weise, dass Basen die Abscheidung gleicher Aequivalente von Wasserstoff und Sauerstoff aus organischen Oxyden bewirken können, ganz so, als wären sie nur chemisch gebundenes Wasser, wobei dann ein ganz neues Oxyd entsteht.

Die Alloxansäure bildet mit Basen sehr wohl bestimmte und neutrale Salze, von denen bis jetzt nur einige wenige bekannt geworden sind. Diese Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie das Kochen mit Wasser nicht vertragen, sondern dabei allmälig zersetzt werden in ein Salz von einer neuen Säure, die Mesoxalsäure genannt worden ist, und Harnstoff, in der Art, wie gleich angeführt werden wird. Man darf sie daher so wenig wie möglich mit Wasser der Siedhitze aussetzen.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt.

Das *Barytsalz* schiesst in durchsichtigen, kurzen Prismen an, oder fällt in glänzenden Krystallschuppen nieder. Es enthält 6 Atome Krystallwasser, die es zwischen $+100^0$ und $+120^0$ verliert; aber es behält bei dieser Temperatur 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz; ein Verhalten, worin es mehreren Salzen der fetten Säuren gleicht.

Das *Strontiansalz* gleicht im Ansehen vollkommen dem Barytsalz. Es enthält 8 Atome Krystallwasser, die es leichter verliert als das Barytsalz.

Das *Kalksalz* ist körnig krystallinisch.

Das *Silbersalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von Alloxan mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit Ammoniak vermischt. Das alloxansaure Silberoxyd fällt dann farblos nieder, wird aber beim Trocknen grau, und verträgt nicht Kochen mit Wasser, sondern wird dabei sogleich schwarz von reducirtem Silber unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Der Niederschlag, welcher aus einem völlig neutralen Salz mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, ist ebenfalls weiss; aber er verträgt das Kochen und erhält sich dabei unverändert oder wird nur gelb. Die Ursache dieser Ungleichheit liegt darin, dass, wenn ein Ueberschuss von Ammoniak zugegen ist, sich beim Erhitzen mesoxalsaures Silberoxyd bildet, welches durch die Hitze in Kohlensäure und Silber verwandelt wird.

5. *Alloxan mit Ammoniak.* Wird eine Lösung von Alloxan mit Ammoniak vermischt und dann erwärmt, so färbt sie sich gelb, und erstarrt beim Erkalten oder bei fortgesetzter Verdunstung zu einer klaren gelben Gelée, die ein Ammoniaksalz von einer neuen Säure ist, die

Mykomelinsäure.

Mykomelinsäure (wahrscheinlich von μυκος, Schleim und μελι, gelber Honig abgeleitet) genannt worden ist. Wird dieser Schleim roth, so rührt dieses von eingemengtem Alloxantin her.

Löst man Alloxan in Ammoniak und erhitzt, so fällt das mykomelinsaure Ammoniak in Gestalt eines schweren, braungelben Pulvers nieder.

Wird dieses Ammoniaksalz in Wasser aufgelöst, oder selbst auch das kochende Gemisch von Alloxan mit Ammoniak und Wasser mit verdünn-

ter Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt und aufgekocht, so scheidet sich die Mykomelinsäure in Gestalt einer gelben, durchsichtigen Gallert aus, die nach dem Waschen und Trocknen ein gelbes, grobes, poröses Pulver ist.

Die Mykomelinsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem. Ihre Lösung röthet Lackmuspapier. Mit den Alkalien bildet sie gelatinöse Salze, die das salpetersaure Silberoxyd in gelben Flocken fällen, welche Kochen vertragen, ohne sichtbar verändert zu werden.

Die feste, bei + 120° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	32,877	8	32,49
Stickstoff	38,363	8	37,62
Wasserstoff	3,555	10	3,31
Sauerstoff	25,205	5	26,58.

Wahrscheinlich ist sie jedoch eine wasserhaltige Säure. Sie ist isomerisch mit wasserfreiem Allantoïn, und verhält sich vielleicht zu diesem, wie die Alloxansäure zum Alloxan. Sie würde dann $(C^8N^8H^8 + 4O) + \dot{H}$ sein. Der Versuch, durch die Analyse des Silbersalzes ihr Atomgewicht zu bestimmen, scheint auszuweisen, dass sie in dem Silbersalz etwas verändert enthalten ist, weil ihr Atom nach der erwähnten Atomenanzahl 1882,037 wiegt, nach der Analyse des Silbersalzes aber 1592 wiegen würde. Dieser Gegenstand ist also noch nicht im Klaren.

Die Mykomelinsäure entsteht dadurch, dass sich die Bestandtheile von 2 Doppelatomen Am-

moniak zu 2 Atomen Alloxan gesellen, wobei sich 10 Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak mit 5 Atomen Sauerstoff (also mit der Hälfte des Sauerstoffs im Alloxan) verbinden, und 5 Atome Wasser bilden, nach folgendem Schema:

2 Atome Alloxan . .	$= 8C + 4N + 8H + 10O$
2 Doppelat. Ammoniak	$= 4N + 12H$
	$= 8C + 8N + 20H + 10O.$
davon gehen ab 5 At. Wasser	$= 10H + 5O$
bleibt 1 Atom Mykomelinsäure . . .	$= 8C + 8N + 10H + 5O.$

8. *Alloxan mit schwefliger Säure und Ammoniak.* Leitet man schwefligsaures Gas in eine gesättigte Lösung von Alloxan, bis die Flüssigkeit anfängt, nach schwefliger Säure zu riechen, mischt dann Ammoniak im Ueberschuss hinzu und kocht eine kurze Weile, so schiesst beim Erkalten der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz in glänzenden, 4seitigen Tafeln an, und wenn die Lösung sehr concentrirt war, so erstarrt sie zu einer Masse von glänzenden Krystallblättchen. Dasselbe Salz bekommt man am leichtesten, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, dann eine Lösung von Alloxan hinzusetzt, langsam bis zum Kochen erhitzt und $1/2$ Stunde lang kochen lässt, und darauf zum Krystallisiren verdunstet. Die Säure in diesem Salze ist *Thionursäure* genannt worden.

Thionursäure.

Wird dieses Salz in Wasser gelöst und umkrystallisirt, so wird es gewöhnlich blass rosenroth, verändert sich aber sonst nicht. Wird das

trockne Salz bis zu $+100^0$ erhitzt, so wird es rosenroth.

Um aus diesem Ammoniaksalz die Säure zu erhalten, löst man es in Wasser und fällt die Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Man erhält einen weissen oder bisweilen röthlichen Niederschlag aus dem nach dem Auswaschen mit Wasser die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Beim Verdunsten der Lösung bleibt die Säure in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse zurück ohne bestimmte Form. Sie erhält sich in der Luft trocken, schmeckt stark sauer, röthet Lackmus stark, löst sich leicht in Wasser, und zersetzt sich in dieser Lösung durch Kochen auf die weiter unten angeführte Art.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde sowohl durch die Analyse ihres Ammoniaksalzes, als auch ihres Bleisalzes gefunden. Das Ammoniaksalz besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,39	4	17,40
Stickstoff	25,17	5	25,19
Wasserstoff	4,90	13	4,68
Sauerstoff	24,01	4	23,78
Schwefelsäure	28,53	1	28,95.

Dies gibt die Formel $\dot{N}H^4\dddot{S}+C^4N^5H^5O^5$. Sie ist also eine von jenen Schwefelsäuren, in welchen die Schwefelsäure einen organischen Körper aufgenommen hat, der durch Basen nicht ausgetrieben wird. Daher ihr Name Thionursäure (von θεῖον, Schwefel und οὖρον, Harn). Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	4	21,78
Stickstoff	3	18,93
Wasserstoff	5	2,22
Sauerstoff	3	21,37
Schwefelsäure	1	35,70.

Atomgewicht = 1403,658. Die krystallisirte Säure ist = $\dot{H}\dddot{S} + C^4N^3H^5O^3$. Liebig und Wöhler nehmen die doppelte Atomenzahl an und in Folge davon, dass jedes Atom der Säure 2 Atome Basis zur Sättigung bedürfe.

Von dieser Säure sind sehr wenige Salze untersucht worden. Sie kommen darin mit einander überein, dass sie beim Erhitzen bis auf +100° leicht roth werden.

Das *Ammoniaksalz* schiesst in perlmutterglänzenden Schuppen an. Es enthält Krystallwasser, welches bei +100° weggeht, wobei das Salz roth wird.

Das *Barytsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, in Gestalt einer gelatinösen Masse nieder, die nach einiger Zeit undurchsichtig und krystallinisch wird, und sich leicht in Säuren löst.

Das *Kalksalz* wird erhalten, wenn man die warmen Lösungen von Ammoniaksalz und von salpetersaurer Kalkerde vermischt und erkalten lässt, wobei es in kurzen, seideglänzenden Prismen anschiesst.

Das *Zinksalz* wird auf eine analoge Weise erhalten. Es ist sehr schwer löslich und setzt sich sehr schnell als eine warzenförmige, gelbe Krystallrinde ab.

Das *Bleioxydsalz* fällt aus einem warmen Gemisch des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Blei-

oxyd in Gestalt einer gelatinösen Masse nieder, die nach einer Weile in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln anschiesst.

Die Salze von Kupferoxyd und Silberoxyd werden durch die Salze dieser Säure zersetzt. Aus dem ersteren fällt eine hell bräunlich gelbe Masse, die ein Oxydulsalz ist, nieder. Dieses löst sich mit braungelber Farbe in warmem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder unkrystallisirt aus. Die Silbersalze werden nicht gefällt, aber nach einer Weile bekleiden sich die Wände des Gefässes mit einer spiegelnden Haut von metallischem Silber.

Die Bildung dieser Säure geschieht so, dass, von 1 Atom Alloxan mit 1 einfachen Atom Ammoniak und 1 Atom schwefliger Säure, 1 Atom wasserhaltige Säure oder 1 Atom wasserfreie Säure und 1 Atom Wasser entstehen, indem das Alloxan 2 Atome Sauerstoff verliert, von denen das eine die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und das andere mit 2 Atomen Wasserstoff aus dem Ammoniak Wasser bildet.

1 Atom Alloxan	$= 4C + 2N + 4H + 5O$
1 einfaches Atom Ammoniak	$= N + 3H$
1 Atom schweflige Säure . . .	$= 2O + S$
zusammen	$= 4C + 3N + 7H + 7O + S.$
1 Atom wasserfreie Säure . . .	$= 4C + 3N + 5H + 6O + S$
1 Atom Wasser . .	$= 2H + O$
	$= 4C + 3N + 7H + 7O + S.$

Wird eine Lösung der wasserhaltigen Säure aufgekocht, so trübt sie sich und erstarrt bald

zu einer Masse von seideglänzenden Krystallen, durchtränkt mit verdünnter Schwefelsäure. Diese krystallisirende Masse besteht aus dem mit der Schwefelsäure verbunden gewesenen Körper, der, bei der Verwandlung der Schwefelsäure durch Kochen in wasserhaltige Schwefelsäure, ausgeschieden wird und sich absetzt, weil er in Wasser unlöslich ist. Er ist *Uramil* genannt worden. Dieses einfache Verhalten hätte veranlassen sollen, diese Säure *Uramilschwefelsäure* zu nennen, in Uebereinstimmung mit den gewöhnlichen Namen für dergleichen Säuren. Aber Liebig und Wöhler scheinen einen anderen Namen aus dem Grunde gewählt zu haben, weil sie, ungeachtet der in der Analyse angegebenen Ansicht, dass Schwefelsäure darin enthalten sei, sich bestimmt überzeugt halten, dass das Uramil darin nicht enthalten ist, sondern statt dessen schweflige Säure und ein anderer Körper. Aber wenn sich dieses darauf gründet, dass das Uramil erst beim Kochen abgeschieden wird, so ist dies kein hinreichender Grund; denn mehrere von diesen Schwefelsäuren werden beim Kochen mit Wasser zersetzt und fällen alsdann die Barytsalze. Ausserdem ist die schweflige Säure nicht elektronegativ genug, um mit einem organischen Oxyd eine so starke Säure, wie diese, zu bilden.

Uramil.

Um das Uramil zu erhalten, ist es jedoch nicht erst nöthig, die Säure darzustellen; man bekommt es auch, wenn ein uramilschwefelsaures Salz mit Salzsäure vermischt und gekocht wird, wobei sich die freigewordene Uramilschwefelsäure zersetzt, und das Uramil absetzt, was man abfiltrirt und auswäscht. Ist die Lösung nicht sehr

concentrirt und wird sie nur einige Augenblicke gekocht, so schiesst das Uramil daraus erst später in glänzenden, langen, federähnlich vereinigten, harten Nadeln an. Wird sie während dem Kochen gefällt, so bilden sich nur microscopische Krystalle.

Nach dem Trocknen ist es weiss, atlasglänzend, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, aus dem es beim Erkalten wieder anschiesst. Es löst sich in Alkali, auch Ammoniak, und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Auch löst es sich in Schwefelsäure und fällt daraus durch Wasser wieder nieder. Es ist zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,513	4	33,87
Stickstoff	29,181	3	29,43
Wasserstoff	3,785	5	3,45
Sauerstoff	33,521	3	33,25

Atomgewicht = 902,494 = $C^4N^3H^5 + 3O$, also ganz mit der, aus der Analyse der Uramilschwefelsäure hergeleiteten Zusammensetzung übereinstimmend.

Liebig und Wöhler nehmen sein Atomgewicht doppelt so gross an. Mir will es scheinen, dass die Sättigungscapacität der Uramilschwefelsäure sicherer, als irgend ein anderer Umstand, bestimmte, was hier als ein Atom berechnet werden muss.*)

*) Wir haben in der Benzoëschwefelsäure allerdings ein Beispiel, wo 2 Atome Schwefelsäure sich mit 1 Atom Benzoësäure verbinden und 2 Atome Basis zu einem neutralen Salz sättigen. Aber diese Säure verbindet sich auch mit 1 Atom Basis, wiewohl diese Salze sauer sind, in welcher Beziehung sie die Säuren des Phosphors und Arseniks nachahmt.

Wird das Uramil mit concentrirtem Kalihydrat behandelt, so entwickelt sich, vorzüglich in der Wärme, Ammoniak. Kocht man das Uramil bei abgehaltenem Luftzutritt mit einer verdünnteren Lösung von Kalihydrat, so entwickelt sich auch Ammoniak in geringer Menge, und, prüft man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Salzsäure, so findet man, dass immer weniger Uramil gefällt wird. Fällt man die Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile gekocht hat, mit Salzsäure und filtrirt den Niederschlag daraus ab, so gibt sie, nach Neutralisirung mit Ammoniak, einen Niederschlag mit Kalksalzen. Das gefällte Kalksalz ist löslich in kochendem Wasser und scheint einer neugebildeten Säure anzugehören, die den Namen Uramilsäure erhalten hat. Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag ist ganz unverändertes Uramil. Wird die mit Kali gekochte Flüssigkeit etwas längere Zeit sich selbst überlassen, bevor man das Uramil durch Salzsäure ausfällt, so bekommt man beim Fällen mit Kalksalz ein ganz unlösliches Kalksalz, welches oxalsaure Kalkerde zu sein scheint. Eine völlig gesättigte Lösung von Uramil in warmer und schwacher Kalilauge absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und liefert ein rothes Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Von starker und kalter Salpetersäure wird das Uramil in Alloxan verwandelt, und die Salpetersäure enthält Ammoniak. Die Salpetersäure restituirt dabei das dabei durch die schweflige Säure weggenommene Sauerstoffatom, während ein einfaches Atom Ammoniak von 1 Atom Wasserstoff aus dem Uramil und 2 Atomen Wasserstoff aus

dem Wasser wiedergebildet, und der Sauerstoff des Wassers mit dem Alloxan vereinigt wird.

Kocht man Uramil mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es allmälig aufgelöst und zersetzt. Nach Verdunstung der sauren Flüssigkeit schiesst daraus ein neuer Körper in durchsichtigen, harten, 4seitigen Prismen an. Dieser Körper besitzt die Eigenschaften einer Säure und hat den Namen *Uramilsäure* erhalten. Uramilsäure.

Am leichtesten wird diese Säure gebildet, wenn man eine in der Kälte gesättigte Lösung von uramilschwefelsaurem Ammoniak mit einer geringen Menge Schwefelsäure vermischt und bei gelinder Wärme verdunstet. In diesem Fall wird das Uramil in Freiheit gesetzt und allmälig in Uramilsäure verwandelt. Die Flüssigkeit wird während ihrer Concentrirung gelb und setzt nach 24 Stunden Krystalle von Uramilsäure ab. Hat man bei dieser Gelegenheit zu wenig Schwefelsäure genommen, so ist die Säure mit Krystallen von uramilschwefelsaurem Ammoniak untermengt, welche dann ausgezogen werden müssen. Dieser Umstand ist jedoch besser, als dass man zu viel Schwefelsäure anwendet, denn in diesem Fall bekommt man keine Uramilsäure, sondern es schiesst ein dem Alloxantin gleichender Körper an, aber in einer anderen Krystallform *). Es ist also vor-

*) Liebig und Wöhler nennen ihn dimorphes Alloxantin. Diese Krystalle sind schiefe 4seitige Prismen, die dem dihenoëdrischen System angehören. Der stumpfe Winkel des Prisma's ist ungefähr 121°. Es ist dieselbe Form, welche das Alloxantin hat, welches beim Erkalten der Auflösung des Alloxantin-Amids in warmer Salzsäure erhalten wird.

theilhafter, die Schwefelsäure nicht im Ueberschuss anzuwenden.

Ist die Lösung, worin sich die Uramilsäure gebildet, nicht zu sehr concentrirt, so schiesst diese Säure daraus in ziemlich grossen, durchsichtigen, glasglänzenden, vierseitigen Prismen an. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in warmem Wasser. Aus einer concentrirten Lösung krystallisirt sie in feinen, seideglänzenden Nadeln. Die Auflösung in Wasser reagirt schwach sauer auf Lackmuspapier. Die Krystalle verlieren in der Wärme nichts an Gewicht, werden aber rosenroth. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie ohne Gasentwickelung aufgelöst. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure werden sie bei lange fortgesetztem Kochen in die eben erwähnte Modification von Alloxantin verwandelt. Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen, unter Entwickelung von Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird gelb und setzt beim Erkalten weisse Krystallschuppen von einem neuen Körper ab, welcher schwer löslich ist in kaltem Wasser, sich aber leichter löst in kochendem und daraus beim Erkalten anschiesst. Von Kali wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und daraus durch Essigsäure mit weisser Farbe gefällt. Weiter ist sie nicht untersucht worden.

Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,77	32,40	16	32,76
Stickstoff	23,23	23,23	10	23,71
Wasserstoff	3,56	3,62	20	3,34
Sauerstoff	41,44	40,75	15	40,19.

Dass 15 Atome Sauerstoff mehr ist, als 1 Atom einer Säure enthalten kann, ist offenbar, ebenso, dass darin Wasser enthalten sein müsse. Als das Ammoniaksalz dieser Säure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde, wurde ein Silbersalz erhalten, welches in einem Versuch 63,9 und in einem anderen 64,3 Procent metallisches Silber zurückliess. Liebig berechnet daraus, dass das Silbersalz so zusammengesetzt sei, dass 5 Atome Wasser in der Säure durch 5 Atome Silberoxyd ersetzt worden seien. Ist dieses richtig beurtheilt, so könnte die Formel für die Säure mit $2(C^8N^5H^5 + 5O) + 5\dot{H}$, und die für das Silbersalz mit $5\dot{A}g + 2C^8N^5H^5O^5$ gegeben werden; aber in diesem Fall dürfte das Salz nicht mehr, als 63,4 Procent metallisches Silber zurücklassen. Das Minimum des Versuchs hat ½ Procent mehr gegeben. Werden 63,9 für die Berechnung zu Grunde gelegt, so setzt dies eine Säure voraus, deren Atomgewicht 720,1 *) ist. Ein solches stimmt mit dem analytischen Resultat auf folgende Weise überein:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,77	3	31,367
Stickstoff	23,23	2	24,218
Wasserstoff	3,56	4	3,413
Sauerstoff	41,44	3	41,002,

und das dafür berechnete Atomgewicht = 731,31. Dies würde voraussetzen, dass in die obenstehende Berechnung 1 Atom Kohlenstoff zuviel eingehe, und das Atomgewicht 5 mal grösser angenommen worden sei. Aber, wiewohl dies zu passen scheint,

*) 64,3 Procent Silber geben das Atomgewicht der Säure = 705,4.

so setzt es doch den weniger wahrscheinlichen Umstand voraus, dass die analysirte Säure wasserfrei gewesen wäre.

Die Bildung der Uramilsäure erklärt sich nach der ersteren Ansicht auf folgende Weise:

Von 4 At. Uramil	$= 16C + 12N + 20H + 12O$
Geht ab 1 Doppelatom Ammoniak	$= 2N + 6H$
bleiben	$= 16C + 10N + 14H + 12O$,
die mit 3 At. Wasser	$= 6H + 3O$
1 Atom Uramilsäure geben . . .	$= 16C + 10N + 20H + 15O$.

Die letztere Ansicht gestattet keine Erklärung, die sich auf die Entstehung nur von Ammoniak und Uramilsäure gründet.

Eine Analyse von uramilsaurem Kali, Baryt oder Bleioxyd würde das Verhältniss vielleicht sicherer, als die des Silbersalzes, aufgeklärt haben.

Die Uramilsäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisirende Salze. Sie fällt nicht die Salze der Erden und Metalloxyde; aber durch doppelte Zersetzung entstehen in den Salzen von Baryt, Kalk und Silber, dicke, weisse Niederschläge, von denen die von Baryt und Kalk in warmem, so wie auch in grösseren Mengen kalten Wassers löslich sind. Da es alle Wahrscheinlichkeit hat, dass das, bei dem Versuch zur Zersetzung des Uramils durch Kali, oben angeführte Kalksalz uramilsaure Kalkerde ist, so haben wir alle Veranlassung zu vermuthen, dass das Uramil auch durch Alkalien in Uramilsäure verwandelt werde, während Ammoniak gebildet und frei wird.

Liebig und Wöhler erklären die Verwand-

lung der Uramilsäure in dimorphes Alloxantin auf folgende Weise:

Von 1 Doppelat. Uramil	=	$8C + 6N + 10H + 6O$
Geht ab 1 Doppelat. Ammoniak	=	$2N + 6H$
bleibt dann	=	$8C + 4N + 4H + 6O$
Dazu kommen 4 Atome Wasser	=	$8H + 4O$
Woraus 1 At. Dialursäure gebildet wird . .	=	$8C + 4N + 12H + 10O$,

und aus dieser entsteht, wie bei der Behandlung des dialursauren Ammoniaks gezeigt worden ist, das dimorphe Alloxantin. Aber hier ist ein Rechnungsfehler gemacht, denn, nach den im Vorhergehenden angeführten Versuchen, in welchen das Alloxantin-Amid als dialursaures Ammoniak betrachtet wurde, besteht dieses aus $NH^3 + C^8N^4H^8O^8$, und da das Ammoniak durch eine Säure weggenommen wird, so würde die Dialursäure so erhalten werden, wie ihre Zusammensetzung nun angegeben worden ist, oder mit 1 oder 2 Atomen Wasser sich verbinden, aber in keinem Fall nach der Formel des Alloxantins zusammengesetzt sein. Dagegen zeigt sich sowohl hier, wie bei der Zersetzung des Alloxantin-Amids durch Säuren, dass der hervorgebrachte Körper, den sie dimorphes Alloxantin nennen, aus $C^8N^4H^{12}O^{10}$ zusammengesetzt sein, oder bestehen müsse aus 2 Atomen des Körpers, welcher durch Schwefelwasserstoff in einer kochenden Lösung von Alloxantin hervorgebracht werden kann, und für den ich den Namen Alloxantan vorgeschlagen habe. Eine Analyse davon wird dies ohne Zweifel bestätigen, zumal ich bereits angeführt habe, dass Liebig

und Wöhler selbst bemerken, dass sie den Wasserstoffgehalt in beiden Alloxantinarten verschieden gefunden hätten.

8. *Alloxan mit essigsaurem Bleioxyd.* Giesst man eine Alloxanlösung tropfenweise zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen zu einem schweren, feinen, krystallinischen Pulver zusammensinkt. Dieses Pulver ist ein Bleioxydsalz von der Säure, die durch Kochen von alloxansauren Salzen gebildet wird, nämlich der *Mesoxalsäure.* Hier wird *also* auf ein Mal die Verwandlung des Alloxans in Alloxansäure und dieser wiederum in Mesoxalsäure und Harnstoff bewirkt.

Wird der Niederschlag abfiltrirt und das Bleioxyd aus der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so bekommt man daraus, nach Filtrirung und Verdunstung, krystallisirten Harnstoff.

Mesoxalsäure. Wenn das mesoxalsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so befindet sich die Säure in der Flüssigkeit gelöst, und man erhält sie daraus durch Verdunstung krystallisirt. Sie schmeckt sehr sauer:

Die Analyse des Bleisalzes gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	6,820	6	6,600
Wasserstoff	0,182	2	0,179
Sauerstoff	12,222	9	12,791
Bleioxyd	80,776	4	80,430.

Den hier gefundenen Wasserstoff betrachten sie als einem in dem Salz zurückgebliebenen Atom Wasser angehörig, so dass die eigentliche Zusammensetzung des Salzes $= \dot{P}b^2C^3O^4$ sei, wonach

diese Säure aus 3 Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Sauerstoff besteht. Daher der Name Mesoxalsäure, weil sie zwischen dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure $= \dot{C} + \ddot{C}$ liegt. Inzwischen bemerken sie, dass das auf diese Weise bereitete Bleisalz von Zersetzungsproducten des Harnstoffs nur schwierig frei zu erhalten sei, und dass das Bleisalz beim Verbrennen einen ammoniakalischen Geruch verbreite. Sie vermuthen eine Einmischung von cyanursaurem Bleioxyd. Man bekommt davon um so mehr, je weniger vollständig die Zersetzung durch Kochen geschieht.

Das Barytsalz, welches durch Kochen von alloxansaurer Baryterde dargestellt wird, kann reiner erhalten werden, wenn der beim Kochen entstehende Niederschlag abfiltrirt wird; denn er ist ein Gemisch von alloxansaurer, mesoxalsaurer und kohlensaurer Baryterde. Wird dann die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, so schiesst daraus reine mesoxalsaure Baryterde an in Gestalt einer gelben blättrigen Masse, die mit Alkohol gewaschen und rein erhalten werden kann. Dieses Salz gibt beim Verbrennen keinen brenzlichen oder ammoniakalischen Geruch. Es enthält 55,86 bis 56 Procent Baryterde, was mit der folgenden Berechnung übereinstimmt:

3	Atome	Kohlenstoff	13,45
4	—	Sauerstoff	33,54
1	—	Baryterde	56,33
1	—	Wasser	6,63

Hieraus erkennt man, dass das Bleisalz basisch gewesen ist. Die Mesoxalsäure besteht dann aus:

Kohlenstoff	36,439
Sauerstoff	63,561.

Ihr Atomgewicht ist 629,314, und sie sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff $1/4$ von dem der Säure beträgt. Sie entsteht aus

2 Atomen wasserhaltiger Alloxansäure . .	$= 8C + 4N + 8H + 10O$
Von denen 1 Atom Harnstoff abgeht . .	$= 2C + 4N + 8H + 2O$
Wobei 2 Atome Mesoxalsäure übrig bleiben	$= 6C \qquad + 8O.$

Von den Salzen der Mesoxalsäure sind noch keine genauer untersucht worden.

Wird die Säure mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so fällt neutrales mesoxalsaures Bleioxyd nieder, welches aus $\dot{Pb} + C^3O^4 + \dot{H}$ besteht, gleichwie das Barytsalz. Wenn man die Mesoxalsäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und darauf Ammoniak hinzusetzt, so fällt ein gelbes basisches Salz nieder, welches beim gelinden Erwärmen mit der Flüssigkeit, unter heftigem Aufbrausen von weggehendem Kohlensäuregas, metallisches Silber zurücklässt. Das Salz besteht nemlich aus $\dot{Ag}^2 + C^3O^4$, der Sauerstoff der Basis tritt an die Mesoxalsäure und bildet damit gerade auf Kohlensäure.

Mischt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd allmälig zu einer kochenden Lösung von Alloxan, so wird die Flüssigkeit roth und es entsteht ein geringer krystallinischer, rosenrother Niederschlag, der, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, Alloxantin und Oxalsäure als Bestandtheile zu erkennen gibt.

Zersetzungsproducte von Alloxantin und Alloxan zusammen durch Behandlung mit Ammoniak. Wird Alloxantin in kochendem Wasser

aufgelöst, mit Ammoniak versetzt, so lange gekocht, bis die rosenrothe Farbe, die die Flüssigkeit beim Zumischen des Ammoniaks annimmt, wieder verschwunden ist, und, so bald die Temperatur bis auf $+70^0$ gesunken ist, mit einer etwas erwärmten Alloxanlösung versetzt, so färbt jeder hineinfallende Tropfen die Flüssigkeit tief purpurroth so dass sie am Ende ganz undurchsichtig wird, worauf aus derselben beim Erkalten purpursaures Ammoniak in kleinen glänzenden Krystallen anschiesst, die im zurückgeworfenen Licht grün, und im durchfallenden Licht roth sind. Bisweilen mischt sich ein wenig röthliches Uramil bei, welches man mit ein wenig kaltem Ammoniak wegwaschen kann. Man bekommt viel weniger von diesen Krystallen, als dem angewandten Alloxantin und Alloxan entspricht; ein Beweis, dass gleichzeitig auch andere Producte gebildet werden und in der Lösung bleiben.

Der rothe oder grüne Körper ist nach Liebig's und Wöhler's Ansicht kein Ammoniaksalz, er kann also den Namen purpursaures Ammoniak nicht behalten; sie haben ihn daher *Murexid* *) (von Murex, Purpurschnecke) genannt.

Hierbei scheint es die vorgehende Verwandlung des Alloxantins in Uramil durch Ammoniak zu sein, welche die Bildung des Murexids veranlasst, denn wenn Uramil direct in Ammoniak

---

*) Die Endigung *id*, gleich mit der Endigung Oxyd, Chlorid, Sulfid, dürfte zu tadeln sein, in so fern sie nothwendig an eine Verbindung mit einem elektronegativen Körper erinnert; Murexin wäre dem angenommenen Gebrauch entsprechender gewesen.

aufgelöst und mit einer Alloxanlösung vermischt wird, so bekommt man auch das Murexid. Aus einer Lösung von Uramil in Ammoniak kann auch ohne Zusatz von Alloxan durch den gemeinschaftlichen Einfluss von Luft und Wärme das Murexid hervorgebracht werden, aber es bildet sich nicht, wenn die Luft abgehalten wird.

Das Uramil allein, mit Wasser gekocht, während man kleine Portionen von Silber- oder Quecksilber-Oxyd zusetzt, gibt eine purpurfarbene Flüssigkeit, aus der Murexid beim Erkalten anschiesst, das Metall wird ohne alle Gasentwickelung reducirt und das Murexid vollkommen rein erhalten. Von gleichen Theilen Uramil und Quecksilberoxyd, vermischt mit 24 bis 30 Theilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak und einige Minuten lang gekocht, bekommt man eine undurchsichtige, tief purpurrothe Flüssigkeit, die, kochend filtrirt, Krystalle von Murexid in Menge gibt. Kommt aber mehr Metalloxyd hinzu, als zur Bildung des Murexids nöthig ist, so wird es wieder zerstört, die Farbe verschwindet und die Flüssigkeit enthält ein Salz aufgelöst, welches, nach seinem Verhalten zu Baryterdehydrat und Silbersalzen, alloxansaures Ammoniak zu sein scheint.

Im Allgemeinen scheint das Murexid ein Zersetzungsproduct der meisten im Vorhergehenden angeführten Stoffe zu sein, und mit grosser Leichtigkeit bei mehreren Gelegenheiten gebildet zu werden, woraus sich die Eigenschaft dieser Stoffe, bei sehr unbedeutenden Veranlassungen, z. B. Trocknen bei $+ 100^{0}$, roth zu werden, zu gründen scheint.

Nachdem wir nun gesehen haben, welche Zer-

setzungsproducte der Harnsäure es sind, die das Murexid liefern, kommen wir zu seiner directen Hervorbringung aus Harnsäure, die bereits bei der Darstellung der allgemeinen Zersetzungs-Verhältnisse der Harnsäure durch verdünnte Salpetersäure bemerkt worden ist. Dies ist jedoch eine Operation, die man nicht immer in seiner Gewalt hat. Bald bekommt man sehr viel Murexid, bald nur sehr unbedeutend, was zum Theil auf der Stärke der angewandten Säure und vor Allem auf der Temperatur beruht. Liebig und Wöhler glückte es am besten auf folgende Weise: 1 Theil Harnsäure wird in einer Porcellanschale mit 32 Theilen Wasser übergossen und damit zum Kochen gebracht. Dann setzt man in kleinen Portionen Salpetersäure von 1,425 specif. Gewicht, die vorher mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, so hinzu, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, als bis das Aufbrausen der vorhergehenden Portion nachgelassen hat, und hört mit dem Zusetzen auf, ehe noch die ganze Quantität von Harnsäure aufgelöst ist. Darauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, von dem Ungelösten abfiltrirt, und in gelinder Wärme verdunstet, wobei immer eine schwache Gasentwickelung stattfindet. Wenn die Flüssigkeit sich zu färben anfängt und eine zwiebelrothe Farbe bekommen hat, nimmt man sie aus dem Wasserbade und vermischt sie, wenn ihre Temperatur auf +70° gesunken ist, mit kaustischem, vorher mit Wasser verdünntem Ammoniak, was jedoch nicht in grösserer Menge zugesetzt wird, als dass die Flüssigkeit einen so schwachen Geruch davon bekommt, dass er eben hinreicht, um

bemerkt zu werden. Ein Ueberschuss von Ammoniak zerstört das Murexid. Ebenso wird es auch nicht bei einer Temperatur über +70° oder bei einer viel niedrigeren Temperatur gebildet. Ist die Temperatur durch Zumischung von Ammoniak zu sehr erniedrigt, so kann man ein gleiches Volum kochendes Wasser zumischen. Dies kann den Vortheil herbeiführen, dass das Murexid aus der schwächeren und langsamer erkaltenden Flüssigkeit langsamer und in grösseren und regelmässigeren Krystallen anschiesst. Neben dem Murexid fällt nun auch Pulver von röthlichem Uramil nieder, welches mit kaltem, verdünnten Ammoniak weggewaschen wird. Ein Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu der Mutterlauge von dem Murexid veranlasst eine vollkommenere Ausscheidung desselben.

Das Murexid hat folgende Eigenschaften: Seine Krystalle sind kleine, selten 3-4 Linien lange, vierseitige Prismen, an denen 2 Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren, während die beiden anderen Flächen eine Einmischung von Braun zeigen. Im Durchsehen sind sie granatroth. Sie liefern ein rothes Pulver, welches unter dem Polirstein einen grünen Metallglanz bekommt. Der Geschmack des Murexids ist nicht angegeben worden. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, welches jedoch eine Purpurfarbe davon annimmt. Von kochendem Wasser wird es in grösserer Menge aufgelöst, so dass es beim Erkalten daraus anschiesst. Von Alkohol und Aether wird es gar nicht aufgelöst. Eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser färbt sich wenig

davon und kann daher zum Ausfällen und Auswaschen des Murexids mit Vortheil angewandt werden. Von kaustischem Kali wird es mit einer ausgezeichnet schönen blauen Farbe aufgelöst. Von Säuren wird es zersetzt auf die weiter unten angegebene Art.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	34,093	6	12	34,26
Stickstoff	32,813	5	10	33,06
Wasserstoff	3,000	6	12	2,79
Sauerstoff	30,094	4	8	29,89.

Nicht weniger als 5 verschiedene Analysen haben so übereinstimmende Resultate ergeben, dass man die relative Anzahl von Atomen seiner Elemente als erwiesen betrachten kann. Aber mit Sicherheit die wahre rationelle Formel seiner Zusammensetzung zu geben, ist unmöglich. Ist es ein Oxyd mit einem ternären Radical? Dann ist es wahrscheinlich ein Hydrat von diesem Oxyd $=(C^6N^5H^4+3O)+\dot{H}$. Ist es ein Ammoniaksalz? Dann würde es bestehen aus $\dot{N}H^4+C^{12}N^8H^4O^7$. Aber durch Säuren oder Alkalien kann daraus keine Säure der Art erhalten werden. Ist es ein Amid? Als ein solches wird es von Liebig und Wöhler betrachtet. In diesem Fall sollten Säuren, wenn sie damit behandelt werden, daraus Ammoniak ausziehen, und einen Körper $=C^6N^3H^2+5O$ abscheiden. Es verhält sich in diesem Fall in so fern den Amiden gleich, dass sowohl Säuren wie Alkalien daraus Ammoniak entwickeln, aber es hat nicht nur der Körper, welcher dann abgeschieden wird (Prout's Purpursäure) eine andere

Zusammensetzung, sondern es entstehen dabei zugleich noch mehrere andere Körper, als Ammoniak und Purpursäure. Dies könnte wohl so erklärt werden, dass der problematische Körper $C^6N^5H^2O^5$ bei seiner Abscheidung in andere zersetzt werde; aber dieselbe Erklärung lässt sich noch einfacher auf das Murexid anwenden, wenn man es als das Hydrat eines Oxyds mit ternärem Radical betrachtet, so dass es, gleichwie alle oben erwähnten Körper, durch Säuren und Alkalien in mehrere andere Körper zersetzt wird, unter denen Ammoniak eins der Zersetzungsproducte ist. Wir haben also noch keinen Ausgangspunkt, um eine wahrscheinliche Ansicht über seine Zusammensetzungsart aufzustellen. Vielleicht gibt es noch eine andere Alternative, dass es nämlich aus 2 organischen Oxyden besteht, die mit einander chemisch verbunden sind, und von welchen vielleicht noch keins bekannt ist.

Zersetzung des Murexids durch Säuren und Alkalien. Wird Murexid in einer Lösung von Kalihydrat aufgelöst und gekocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist, so fällt bei der Sättigung des Kali's mit Säuren Prout's Purpursäure nieder. Bei dem Kochen entwickelt sich Ammoniak.

Wird Murexid in kochendem Wasser aufgelöst und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt, so fällt ebenfalls derselbe Körper nieder.

Dieser Körper besitzt, ausser seiner Löslichkeit in Alkali und auch Ammoniak, keine eigentlichen Eigenschaften einer Säure, und gibt mit Alkalien keine der Neutralität fähige Verbindungen. Aus diesem Grunde hat er einen anderen

Namen erhalten, nämlich *Murexan*, abgeleitet von dem vorhergehenden.

Er fällt in röthlichen, weissgelben oder weissen, perlmutterglänzenden Schuppen nieder, die, um sie völlig farbenlos zu erhalten, noch ein Mal in kaustischem Kali aufgelöst und daraus wieder ausgefällt werden. Dann erhält man das Murexan in Gestalt eines weissen, lockeren Pulvers, welches von seideglänzenden, microscopischen Krystallen ausgemacht wird. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber unverändert löslich in concentrirter Schwefelsäure, aus der es durch Wasser gefällt wird. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	33,614	6	33,64
Stickstoff	25,723	4	25,97
Wasserstoff	3,711	8	3,66
Sauerstoff	36,952	5	36,73.

Atomgewicht = 1362,60. Es kann entweder als $2C^5N^2H^4 + 5O$ oder als $(C^6N^4H^6 + 4O) + \dot{H}$ betrachtet werden.

Die Körper, welche neben Ammoniak und Murexan gebildet werden, sind nach Liebig's und Wöhler's Versuchen Alloxan, Alloxantin und Harnstoff. Sie berechnen danach, dass von 4 Atomen Murexid und 11 Atomen Wasser, $= 24C + 20N + 46H + 27O$, entstehen:

2 Atome Alloxan	=	8C +	4N +	8H +	10O
2 Atome Alloxantin	=	8C +	4N +	10H +	10O
1 Atom Harnstoff	=	2C +	4N +	8H +	2O
1 Atom Murexan	=	6C +	4N +	8H +	5O
2 Doppelat. Ammoniak	=		4N +	12H	
	=	24C +	20N +	46H +	27O.

Nach dieser Berechnung muss aus 4 Theilen Murexid ein wenig mehr als 1 Theil Murexan erhalten werden, was auch dadurch bestätigt zu werden scheint, dass sie von 8,01 Theil trocknen Murexid 2,48 Theile Murexan erhielten, aber in einem anderen Versuche gaben 6,7 Theile Murexid 3,15 Theile Murexan, was fast doppelt so viel ist, als nach dieser Berechnung erhalten werden dürfte.

Was Prout Veranlassung gab, das Murexid als ein Salz von Murexan und Ammoniak zu betrachten, war einerseits die Zersetzung desselben in diese durch Säuren, anderseits die Wiederbildung desselben aus diesen; hierzu ist jedoch der Zutritt der Luft erforderlich.

Wird das Murexan in Ammoniak aufgelöst, so bekommt man eine farblose Flüssigkeit, die in der Luft allmälig von oben nach unten roth wird, und unterstützt man dieses durch Verdunstung in gelinder Wärme, so schiesst Murexid daraus an, dessen Bildung aus Folgendem zu ersehen ist:

2 Atome Murexan	$= 12C + 8N + 16H + 10O$
1 Doppelat. Ammoniak	$= 2N + 6H$
Sauerstoff aus der Luft	$= 3O$
	$= 12C + 10N + 22H + 13O.$
bilden:	
2 Atome Murexid	$= 12C + 10N + 12H + 8O$
5 Atome Wasser	$= 10H + 5O$
	$= 12C + 10N + 22H + 13O.$

Stellt man den eben angeführten Versuch mit einer so verdünnten Flüssigkeit an, dass die Oxydirung der darin aufgelösten Stoffe, welche ziemlich rasch vor sich geht, diesen Punkt überschrei-

tet, so verschwindet die Farbe, und das Endresultat wird, dass die Flüssigkeit oxalursaures Ammoniak enthält, dessen Entstehung leicht daraus erklärlich ist, dass 1 Atom Murexan durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff 1 Atom Oxalursäure bildet, was voraussetzt, dass auf 2 Atome Murexan 3 Atome Sauerstoff absorbirt werden, um Murexid zu bilden, und 6 Atome, um Oxalursäure zu bilden. In dem ersteren Fall geht der Stickstoff des Ammoniaks mit in die Verbindung, in dem letzteren dagegen wird davon wieder Ammoniak gebildet.

Ein vorzüglich bemerkenswerther Versuch, der hiermit in nahem Zusammenhange zu stehen scheint, ist folgender: Wird Uramil in mit vielem Wasser verdünntem Kalihydrat aufgelöst und erhitzt, bis dieses völlig mit Uramil gesättigt ist, so bekommt man eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die fast noch schneller, als eine Indigküpe, Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und nach 12 bis 24 Stunden dunkelgrüne, metallisch glänzende Prismen absetzt, die dem Murexid ausnehmend ähnlich sind. Diese Krystalle enthalten Kali und sind härter und durchsichtiger, als Murexid. Die Mutterlauge ist neutral und enthält entweder mesoxalsaures oder alloxansaures Kali. Diese höchst merkwürdige Verbindung ist nicht genauer untersucht worden. Es ist jedoch klar, dass sie den Schlüssel für die Ansicht von der richtigen Zusammensetzungsart des Murexids gibt. Sie spricht für die Ansicht, dass das Murexid wirklich ein Ammoniaksalz von einer rothen Säure ist, die mit Leichtigkeit zerstört wird, wenn man versucht, sie abzuscheiden,

und dass das hier erwähnte Kalisalz dieselbe Säure, auf indirectem Wege hervorgebracht, enthält. Wenn das Uramilkali, welches durch Sättigung eines sehr verdünnten Kalihydrats mit Uramil erhalten wird, $= \dot{K} + 3C^4N^5H^5O^5$ ist, so entstehen aus 2 Atomen von diesem Salz, unter Absorption von 6 Atomen Sauerstoff, 1 Atom alloxansaures Kali, 1 Atom $\dot{K} + C^{12}N^{10}H^4O^7$ und 7 Atome Wasser, oder 4 Atome Uramil bilden 1 Atom Alloxansäure, 1 Atom der rothen Säure und 7 Atome Wasser, denn:

1 Atom Alloxansäure	=	4C +	2N +	2H +	4O
1 Atom rothe Säure	=	12C +	10N +	4H +	7O
7 Atome Wasser	=			14H +	7O
	=	16C +	12N +	20H +	18O.
Davon gehen ab 6 At. Sauerstoff . . .	=				6O
bleiben 4 At. Uramil	=	16C +	12N +	20H +	12O.

Wir dürfen also hoffen, dass diese Untersuchung von den ausgezeichneten Chemikern, die diese Verbindung entdeckt haben, bald ausgeführt werde.

Ich habe nun den bewundernswürdig reichen Schatz von Thatsachen dargelegt, welche in dieser ausgezeichneten Arbeit, die dessen ungeachtet bei Weitem noch nicht vollendet genannt werden kann, und von der wir mit gespannter Aufmerksamkeit die versprochene Fortsetzung erwarten, enthalten sind. Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Art, nach welcher Liebig und Wöhler die Zusammensetzung eines Theils dieser Körper betrachten, zu sagen. Ich habe sie im Vorhergehenden von dem Gesichtspunkte or-

ganischer Oxyde mit ternären Radicalen dargestellt, um gleich von Vorne herein die Anwendung einer Ansicht zu begründen, die nach meiner Meinung allen anderen vorgezogen zu werden verdient, wenn sie auch in verschiedenen Fällen mit demselben Fehler behaftet sein kann, wie wenn man, bei der Betrachtung der Verbindungen des Aethyloxyds mit Pflanzensäuren, das für das Oxyd von einem einzigen Radical genommen hätte, was eigentlich die Verbindung der Oxyde von 2 Radicalen ist. Aber man darf nicht übersehen, dass die Anwendung richtiger Ansichten partielle Irrthümer veranlassen kann, und doch keinesweges aus diesem Grunde verdienen, dass ihnen andere vorgezogen werden wo solche partielle Unrichtigkeiten aus dem Grunde nicht zu befürchten sind, weil die Grundansicht selbst eine künstliche ist, und also alle Resultate, zu denen sie führen, willkührliche sind.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 562, angeführt, dass **Liebig** und **Wöhler** die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff und einem aus $C^8N^4O^4$ bestehenden Körper betrachten. Diesen Körper nennen sie *Uril* und betrachten ihn als eine Grundverbindung, mit welcher die Zersetzungen geschehen, während die damit verbundenen Körper abgeschieden werden. Nach dieser Ansicht ist, wenn $U = C^8N^4O^4$:

Alloxan	$= U + 2O + 4\dot{H}$
Alloxantin	$= U + O + 5\dot{H}$
Alloxantin-Amid	$= U + NH^3 + 4\dot{H}$
Uramil . . .	$= U + NH^3 + 2\dot{H}$
Thionursäure	$= U + NH^3 + 2\dot{H} + 2O + 2\dot{S}$.

Auf den Grund dieser Ansicht ist die Atomzahl der meisten von ihnen analysirten Körper verdoppelt worden, so dass die Säuren als mit 2 Atomen Basis neutrale Salze gebend betrachtet werden, anstatt dass gerade dieser Umstand den Verdacht der Unrichtigkeit einer Ansicht hätte veranlassen müssen, welche zu Verhältnissen führt, die sich wesentlich abweichend zeigen von den gewöhnlichen chemischen Proportionen.

Fruchtwasser von Frauen.

Voigt *) hat das Fruchtwasser von zwei während der Schwangerschaft verstorbenen Frauen untersucht. Das eine (1) war von einer 40jährigen im vierten Monate schwangeren, starken Frau, die an Pneumonie starb; es war klar und durchsichtig, geruchlos, fade und etwas salzig schmeckend, völlig neutral, von 1,0182 specif. Gewicht, und beim Schütteln stark schäumend. Beim Kochen coagulirte es, was durch Zusatz von Essigsäure vermieden werden konnte. Durch Quecksilberchlorid und neutrales essigsaures Blei wurde es stark, und durch Barytsalze, Kalkwasser und oxalsaures Ammoniak schwach gefällt.

Das andere (2) war von einer cachectischen, im 6ten Monate schwangeren Frau. Es war trübe, gelblich, von 1,0092 specif. Gewicht, durch Filtration nicht klar werdend, durch Kochen dick und schleimig werdend, ohne ein Coagulum abzusetzen. Die Reactionen waren im Uebrigen denen des vorhergehenden gleich. Die Analysen ergaben:

	1	2
Wasser	979,45	990,29

*) Müller's Archiv der Physiologie, 1837, I, 69.

Alkoholextract (Thierstoff mit milchsaurem Natron	3,69	0,34
Kochsalz	5,95	2,40
Albumin	10,77	6,67
Schwefelsaures Alkali und phosphorsaure Kalkerde (Verlust eingerechnet)	0,14	0,37.

Dieses Resultat weicht sehr von dem von Fromherz unlängst mitgetheilten ab; aber seine Analyse wurde mit solchem Fruchtwasser angestellt, wie es bei der Geburt und dem Springen der Eihäute ausgeflossen war, was anzudeuten scheint, dass diese Flüssigkeit bei dem zunehmenden Alter der Frucht verändert wird.

Milch.

Donné *) hat bemerkt, dass die frisch genommene Milch von einer Frau, Kuh, Eselin und Ziege immer alkalisch ist. Ich habe gefunden, dass die Kuhmilch Lackmuspapier röthet.

Käsegift.

Bley **) hat einige Versuche mit dem Käsegift und Metwurstgift angestellt. Ich weise auf seine Abhandlung hin, die zu keiner eigentlichen Kenntniss über das, was das eigentlich giftige darin ist, führt.

Milchzucker, erleidet die Weingährung.

Bekanntlich bereiten einige asiatische Volksstämme spirituöse Getränke aus Pferde- und Eselsmilch. Hess ***) hat zu zeigen gesucht, dass auch die Kuhmilch diese Eigenschaft besitzt, in Gährung überzugehen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Hervorbringung von Alkohol, welchen er abdestillirte, reinigte und analysirte, und dessen Zusammensetzung er mit der des ge-

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 446.

**) Brandes's Archiv der Pharmacie, X, 272.

***) Poggend. Ann. XXXI, 194.

wöhnlichen Weinalkohols vollkommen übereinstimmend fand. Dabei ist es der Milchzucker, welcher die Gährung erleidet, und Milch, in der man Milchzucker aufgelöst hat, liefert mehr Alkohol, als Milch ohne diesen Zusatz. Um Milch in Gährung zu bringen, bedarf es keiner Hefe, die Milch geräth in Gährung, wenn die Temperatur nur nicht zu niedrig ist.

Diese Angaben verdienen Aufmerksamkeit. Es ist bekannt, dass eine Lösung von Milchzucker in Wasser durch zugemischte Hefe nicht in Gährung kommt, dass er aber mit Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt werden kann, und dann der Gährung fähig ist. Man könnte dann fragen: gibt es einen anderen Körper, welcher das Ferment für den Milchzucker ist, oder wird der Milchzucker durch den Einfluss der übrigen Bestandtheile der Milch erst in Traubenzucker umgewandelt?

Ich bin weit entfernt, die Richtigkeit der eben mitgetheilten Beobachtung bestreiten zu wollen; aber ich halte bestimmtere Nachweisungen der Umstände für nöthig, unter welchen die Gährung stattfindet, bevor sie völliges Vertrauen verdienen kann. In den Ländern, wo man im Sommer geronnene Milch als gewöhnliches Nahrungsmittel gebraucht, werden jeden Sommer viele Millionen Portionen von Milch 6, 8 bis 10 Tage lang in Gefässen von Holz, Steingut oder Glas zum Gerinnen stehen gelassen, und niemals hat die allgemeine Erfahrung darin eine Luftblase bemerkt, wodurch stets die dichte, obenaufliegende Schicht von Rahm erhoben werden müsste. Die Gährung der Kuhmilch ist also ein wenigstens höchst un-

gewöhnliches Phänomen, und die Umstände, durch welche sie bedingt wird, treffen folglich höchst selten ein. Welche können wohl diese Umstände sein? Ist dazu eine höhere Temperatur erforderlich, als die Luft während den wärmsten Sommermonaten hat?

Krankheitsproducte, Krystalle in den Fäces.

Schönlein*) beobachtete, dass die von Typhuskranken durch den Mastdarm ausgeleerten Fäces kleine microscopische Krystalle enthielten, die er, da sie vorher nicht bemerkt worden waren, characteristisch für diese Krankheit hielt, und nach ihm phosphorsaure und schwefelsaure Kalkerde enthalten. Gluge hat seitdem den Koth von gesunden Menschen und verschiedenen Thieren mit einem Microscop, welches eine 250fache Diametralvergrösserung gab, untersucht, und sie ebenfalls darin gefunden, wie wohl sie nicht so gross, wie im Typhus werden. Gluge leitet sie von einer Substanz aus der Galle her. — Diese Krystalle sind meistentheils phosphorsaure Ammoniak-Talkerde; man weiss, dass sich dieses Salz bisweilen zu wirklichen Darmsteinen ansammelt. Die Flüssigkeiten in dem Darmkanal enthalten so viel phosphorsaure Talkerde, dass, wenn der Koth mit sehr wenig warmem Wasser ausgelaugt wird, dieses Salz nach einigen Stunden daraus anschiesst, entstanden durch eine anfangende Ammoniakbildung. Dies ist die Ursache, warum Gluge sie bei Thieren nicht in dem Inhalt des Anfangs vom Darmkanal fand, sondern erst, nachdem sich Ammoniak gegen das Ende desselben

*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. VIII, 302.

durch freiwillige Veränderung jenes Inhalts gebildet haben konnte.

Krystalle im Herzen.

Donné *) fand sowohl auf der äusseren als auf der inneren Seite des Herzens eines Todten unter der Membran, die das Herz umkleidet, Krystalle, die unlöslich in Wasser waren, mit Salpetersäure ausgezogen werden konnten, und kohlensaure Kalkerde zu sein schienen. Die Verstorbene war eine junge Frau, die durch Grünspahn vergiftet war.

Vogel **) hat die molkenähnliche Stuhlausleerung von Cholerakranken untersucht. Sie ist so stark alkalisch, dass sie Curcumapapier braun färbt. Durch Filtrirung konnte der Stoff, welcher sie trübe machte, abgeschieden werden. Er verhielt sich wie coagulirtes Albumin.

Durch Destillation der filtrirten Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme wurde ein Destillat erhalten, welches nach Fischen roch, und sehr viel kohlensaures Ammoniak enthielt und ausserdem eine thierische Substanz, die durch Salpetersäure roth wurde. Beim Verdunsten der rothen Lösung in gelinder Wärme wurde die Farbe während der Concentrirung noch tiefer, und am Ende schoss daraus kohlensaures Ammoniak an. Der rothe abgegossene, mit Salpetersäure verbundene Stoff war sehr flüchtig und konnte beim Erhitzen in einem Glasrohr ganz ohne Rückstand von Kohle verflüchtigt werden, wobei er einen starken Fischgeruch verbreitete.

Die Flüssigkeit, von der dieses abdestillirt wor-

*) L'Institut, № 215, p. 199.

**) Journ. für pract. Chemie, XI, 253.

den war, enthielt Spuren von Albumin, Schleim, kohlensaurem, phosphorsaurem und wenig schwefelsaurem Natron, so wie Chlorkalium und Chlornatrium.

Der Inhalt des Mastdarms eines an der Cholera Verstorbenen, enthielt sehr viel Albumin und war stark alkalisch, wodurch der Schwefelgehalt des Albumins in Wasserstoffsulfid verwandelt worden war, welches letztere sich beim Erhitzen der Masse lange Zeit mit unerträglichem Geruch entwickelte, am Ende aber doch aufhörte. Neben dem grösseren Gehalt an Albumin fanden sich im Uebrigen darin dieselben festen Stoffe, wie die vorhergehenden.

Ueber den Eiter sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden. Güterbock*) hat eine Monographie herausgegeben, die den Preis der medicinischen Facultät zu Berlin gewonnen hat, worin er die physischen und chemischen Eigenschaften des Eiters untersucht, so wie auch die Art, wie sich die Granulation in Geschwüren bildet. Eiter.

Eiter von gewöhnlicher Consistenz und guter Beschaffenheit hat 1,030 specif. Gewicht. Es ist also geringer, als das von Blut, das über 1,050 steigt, und höher, als das von Blutwasser, welches nicht über 1,029 geht. Er besteht aus einer klaren Lösung, worin Kügelchen von hell gelblicher Farbe schwimmen, die aber einen sehr verschiedenen Durchmesser haben. Die häufigsten dieser Kügelchen haben ungefähr doppelt so grossen Durchmesser, wie die Farbstoffkügelchen im Blute; die kleinsten darunter sind bisweilen äusserst klein und erfordern eine 250 bis 300fache Vergrösse-

*) Dissertatio de pure. Berolini, 1837.

rung, um entdeckt zu werden. Die grossen umschliessen gewöhnlich mehrere sehr kleine Kerne. Die Form der grösseren nähert sich im Allgemeinen beinahe der sphärischen, andere sind platt aber cirkelrund, andere zeigen sich wieder mit umgebogenen und unebenen Rändern. In neueren Zeiten hat man diesen Kügelchen in thierischen Flüssigkeiten eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken angefangen. Mit Ausnahme der im Blute, worin sie einer bestimmten und unveränderlichen Regelmässigkeit unterworfen zu sein scheinen, sind sie wohl in den meisten anderen Fällen für nichts anderes zu halten, als für Präcipitatformen von in der Flüssigkeit unlöslichen, durch Wasser aufgeweichten, thierischen Stoffen, und kommen deshalb in dieselbe Kategorie, wie die Kügelchen, Scheiben und Ringe, die das Microscop in nicht krystallinischen unorganischen Niederschlägen entdeckt.

Es ist äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, in dem Eiter den Niederschlag von der Lösung, worin sie aufgeschlämmt sind, zu scheiden. Filtrirung glückt nicht; das was durchgeht, ist milchig, und das, was auf dem Papier zurückbleibt, verstopft dieses bald. Die Masse fault, bevor noch die Filtrirung bemerkenswerth vorgeschritten ist. Was eine anhaltende sehr niedrige Temperatur und Geduld ausrichten können, scheint nicht versucht zu sein. Wenn, wie es bisweilen der Fall ist, die Kügelchen in dem Eiter untersinken, so hat man eine klare, gelbliche Flüssigkeit obenauf.

Diese Flüssigkeit, welche die allgemeinen und gewöhnlichen Bestandtheile des Bluts zu enthalten scheint, enthält ausserdem eine eigene Sub-

stanz, die Güterbock *Pyin* (von $\pi\upsilon\varsigma$, Eiter) Pyin.
nennt, die aber auch in Schleim und anderen Flüssigkeiten enthalten sein soll. Wird die Flüssigkeit aufgekocht, so coagulirt sie und setzt Albumin und Pyin ab; wird sie aber vorher mit Essigsäure vermischt, so hält diese das Albumin aufgelöst, und das Pyin fällt nieder, von dem noch mehr gerinnt, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. Es gleicht in dieser Beziehung dem Käsestoff, aber es soll sich davon durch andere Eigenschaften unterscheiden. Das Pyin hat auch einige Aehnlichkeit mit dem Knorpelleim (Chondrin, Jahresb. 1838, S. 364) darin, dass es durch eine Alaunauflösung ausgefällt wird, ohne dass es, wie dieser, durch einen neuen Zusatz von Alaunauflösung wieder aufgelöst werden kann. — Das Pyin kann von Albumin geschieden werden, wenn man ihre gemeinschaftliche Auflösung im Eiter-Serum durch Alkohol fällt und den Niederschlag mit Wasser wäscht, worin sich das Pyin, mit Zurücklassung von Albumin, auflöst. Die Lösung in Wasser enthält ein wenig Albumin, welches durch Coagulirung beim Kochen abgeschieden werden kann, worauf das Pyin in der geklärten Flüssigkeit allein zurückbleibt. Seine Eigenschaften in trocknem Zustande sind nicht untersucht worden. — Die Lösung in Wasser wird durch Essigsäure gefällt, aber der Niederschlag löst sich in mehr Essigsäure wieder auf. Salzsäure, in seine Lösung in Wasser getropft, gibt anfänglich einen Niederschlag; aber ein wenig mehr Säure löst das Gefällte wieder auf, und diese Lösung gibt mit Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag, woher hauptsächlich die Verschie-

denheit von Käsestoff genommen wird, so wie auch davon, dass der mit Essigsäure im Kochen geronnene Niederschlag nicht von concentrirter Essigsäure aufgelöst wird. Alaun ist dafür ein weit empfindlicheres Fällungsmittel, als Essigsäure; denn eine so schwache Lösung, dass sie von letzterer nicht getrübt wird, wird von dem ersteren getrübt.

Die Analyse des Eiters geschah um seine eintretende Fäulniss zu vermeiden, durch Behandlung mit Alkohol, und gab auf 100 Theile:

In Alkohol Unlösliches, nämlich Albumin, Pyin und Bestandtheile der Kügelchen	7,4
Fett, nur in kochendem Alkohol löslich	1,6
In kaltem Alkohol lösliche Stoffe, als Fett, milchsaure Salze und extractive Stoffe	4,3
Wasser	86,1
	99,4

100 Theile getrockneten Eiters hinterliessen nach dem Verbrennen 0,8 Th. Asche, von der 0,7 die gewöhnlichen, in thierischen Flüssigkeiten vorkommenden, in Wasser löslichen Salze waren, und 0,1 phosphorsaure Erden, kohlensaure Kalkerde und Spuren von Kieselerde, aber ohne einen bemerkbaren Gehalt an Eisenoxyd.

Diese Analyse lässt natürlicherweise viele Fragen unbeantwortet. Welche ist, z. B. die Zusammensetzung der Kügelchen? Güterbock fand, dass sie sich in Essig auflösen mit Zurücklassung ihrer Kerne, die darin unlöslich waren, und von denen er nicht mit Sicherheit ausmitteln konnte, ob sie sich in Kalihydrat auflösten. Die Lösung in Essigsäure wurde durch Kaliumeisencyanür gefällt, was also einen eiweissartigen Bestandtheil

anzeigte. Ob aber diese Kügelchen auch Pyin enthielten, ist nicht untersucht worden. — Dass Eisen in dem Eiter fehlt, ist sehr merkwürdig, wenn es sich bestätigt. Die Kügelchen scheinen dann zu bestehen theils aus dem albuminösen, vom Eisen geschiedenen Stoff aus dem Farbstoff des Bluts, dessen Eigenschaft, von einer salzhaltigen Albuminlösung nicht gelöst zu werden, sie beibehalten, theils aus anderen Rückständen von dem durch die Suppuration zerstörten thierischen Gewebe.

In Betreff der Unterscheidungszeichen von Eiter und Schleim, die in der Heilkunde so wichtig sind, hat Güterbock die vorgeschlagenen älteren Wege geprüft. Von diesen findet er nur die älteste oder die Wasserprobe, bei der der Schleim auf dem Wasser schwimmt und der Eiter darin untersinkt, zwar nicht völlig zuverlässig, jedoch als die einzige, welche anwendbar ist. Alle übrigen haben bei seinen Versuchen andere Resultate gegeben, als die Entdecker derselben angegeben hatten. Am Schluss gibt er eine eigene an, die, wenn sie sich bewährt, einfach und leicht in Anwendung zu bringen ist. Sie gründet sich auf die Beobachtung, dass der Schleim wenig oder kein Fett enthält, während in dem Eiter sehr viel davon vorkommt. Trocknet man ein wenig von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf dem Ende eines Metalldrahts ein und verbrennt es an der Flamme eines Lichts, so brennt der Schleim schwierig, entweder ohne Flamme oder mit einer wenig leuchtenden und schwachen, während dagegen der Fettgehalt in dem trocknen Eiter sich durch das Hervorbrechen einer klaren, leuchten-

den Flamme zu erkennen gibt. Will man noch genauer verfahren, so behandelt man die verdunstete Flüssigkeit mit Aether, welcher dann wenig Spuren von Fett aus dem Schleim, aber sehr viel aus dem Eiter zurücklässt.

Die Untersuchung des Granulations-Verlaufs ist besonders interessant, aber sie liegt ausser dem Bereiche dieses Berichts, so lange die Chemie nicht tiefer, als jetzt, in den Verlauf der lebenden Processe einzudringen vermag.

Eine generellere, aber nicht mit so bestimmten Resultaten durchgeführte Analyse des Eiters ist von Bonnet*) angestellt worden, welcher darin nichts Anderes fand, als die gewöhnlichen Bestandtheile des Bluts, Eisen mit inbegriffen.

Ueber das Verhalten des Eiters und seiner Kügelchen sind mehrere Beobachtungen mitgetheilt worden, erstlich von Donné**) welcher glaubt, dass die Eiterkügelchen vermischt seien mit Fibrinkügelchen, die sich in Essigsäure auflösen, und mit anderen darin unlöslichen Kügelchen; ist der Eiter mit Blut vermischt, so soll dies dadurch entdeckt werden, dass die Säure die Blutkügelchen auflöst, aber die letztere Art von Eiterkügelchen zurücklässt; ferner von Mandl***), welcher ebenfalls glaubt, dass die Eiterkügelchen von mehrfacher Art seien. Aber diese Beobachtungen sind im Allgemeinen so unbestimmt, dass daraus kein positives Resultat gezogen werden kann.

---

*) Gazette med. de Paris, 1837, № 38.

**) L'Institut, № 215, p. 109.

***) L'Institut, № 220. Suppl. p. 343, und Journ. de Ch. Med. 2de Ser. III, 126.

Brett*) hat Untersuchungen über die Auswurfsmaterie in Brustkrankheiten mitgetheilt. Der Schleim enthält kein Albumin und nur wenig Fett. Der mit Eiter vermischte Auswurf enthält Albumin und Fett. Die Tuberkeln bestehen aus Albumin, theils coagulirt und theils löslich. Lungen-Auswurf.

Brandes**) hat ein Concrement untersucht, welches sich in der Nase einer 75jährigen Frau gebildet hatte, und durch chirurgische Hülfe herausgezogen werden musste. Es bestand aus: Nasenconcrement.

Phosphorsaurer Kalkerde	79,56
Kohlensaurer Kalkerde	6,41
Kochsalz	0,58
Thierischer Substanz	4,52
Wasser	8,93
	100,00

v. Bibra***) hat einen Gallenstein von einem Menschen untersucht, der, neben den gewöhnlichen Bestandtheilen, 1½ Procent eisenhaltiger Thonerde und 1,4 Procent kohlensaurer Kalkerde enthielt. Gallenstein.

Brande†) hat zwei Fungi medullares untersucht, wovon der eine in der Bauchhöhle und der andere in der Brusthöhle gebildet war. Sie bestanden aus einem faserigen, in Zellen vertheilten Gewebe, welches eine dicke emulsive, dem Gehirnmark nicht unähnliche Flüssigkeit einschloss, die beim Zerreiben des Gewebes ausfloss. Fungus medullaris.

Das Gewebe derselben ist von eigner Natur. Es schwillt in Essigsäure auf, ohne sich darin

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 729.

**) Archiv der Pharmac. XI, 157.

***) Journ. für pract. Chemie, XII, 311.

†) Pharmac. Centralblatt, 1837, 585.

aufzulösen oder dadurch in Wasser löslicher zu werden. Salzsäure löst es in der Wärme zu einer dunklen Flüssigkeit auf, aus der es durch Wasser wieder gefällt wird. Auch löst es sich in Kalihydrat, und kann daraus mit Essigsäure gefällt werden.

Die emulsive Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit und setzt ein weisses Coagulum ab, welches die Hauptmasse davon ausmacht. Das geklärte Liquidum verhält sich wie ein verdünntes Blut. Das Coagulum besteht aus zwei Arten von Fett, die mit kochendem Alkohol ausgezogen werden können, und einem albuminösen Stoff, der in Essigsäure aufschwillt, worauf er sich durch fortgesetzte Digestion in Wasser auflösen lässt, und diese Lösung gibt dann die gewöhnlichen Reactionen von Albumin. Dieser macht den grössten Theil davon aus, aber die Essigsäure lässt noch eine andere, kleinere Portion davon ungelöst zurück, die sich in Kalihydrat auflöst. Salzsäure löst beide zu einer schwarzblauen Flüssigkeit auf, die ohne Trübung mit Wasser verdünnt werden kann, wobei sie farblos wird. Die Auflösung des Fetts in kochendem Alkohol setzt beim Erkalten ein wachsartiges Fett ab, und die rückständige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten ein schmieriges Fett, aber beide können nicht krystallinisch erhalten werden. Es ist ein wenig Phosphor darin enthalten, jedoch nicht so viel, dass die nach starker Erhitzung in einem offenen Gefäss zurückbleibende Kohle sauer reagirt.

Osteosarcom. Toulmouche *) hat ein Osteosarcom vom

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 679.

Schenkelknochen untersucht. Es bildete eine eigene unregelmässige Cavität, die inwendig mit einer glatten Haut bekleidet war und ungefähr 6 Pfund einer Flüssigkeit einschloss, welche trübe, roth, dickflüssig und geruchlos war, die Consistenz von Melasse und ein specif. Gew. von 1,030 hatte.

Sie coagulirte nicht beim Quirlen, sondern schäumte wie Eiweiss. Sie fing bald an zu faulen und stinkend zu werden. Mit Wasser verdünnt und erhitzt, setzte sie Albumin und Farbstoff des Bluts ab, so dass nachher beim Filtriren die Flüssigkeit wenig gefärbt durchging. Sie reagirte sauer und gab mit concentrirtem Alkohol noch eine Portion eines röthlichen Niederschlags, aus dem aber nur der Farbstoff des Bluts mit Wasser ausgewaschen werden konnte. Diese Flüssigkeit verhielt sich der sauren rothen Flüssigkeit, welche durch starkes Auspressen von fein zerhacktem frischen Fleisch erhalten wird, ziemlich gleich.

Enchondrom.

Müller*) hat eine Art Krankheit beschrieben, die bisweilen an den Knochen entsteht, und die er auch ein Mal an der Speicheldrüse unter dem Ohre gefunden hat. Er nennt sie *Enchondrom*. Sie besteht in einem schwammartigen Auswuchs, gebildet aus einem faserigen, häutigen, in Zellen vertheilten Gewebe und gefüllt mit einer graulichen, gelatinösen Substanz, die daraus leicht abzulösen ist. Im Ansehen, auch unter dem Microscop, gleicht sie der Knochensubstanz von sogenannten Knorpelfischen. In Alkohol bleibt sie klar, und unter dem zusammengesetzten Micros-

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 684.

cop erkennt man darin dieselben ovalen und runden, halbdurchsichtigen kleinen Körper, die sich in dem Knorpel finden. Gewöhnlich enthält sie zugleich kleine Stücke oder Krümchen von Knochen. Beim Kochen verwandelt sie sich in Leim, aber dieser Leim ist nicht Knochenleim, sondern Knorpelleim, Chondrin.

Thierische Stoffe, theils von verschiedenen niederen Thierklassen, theils durch Reagentien hervorgebracht. Leberthran.

Marder*) hat den Leberthran (*Oleum jecoris Aselli*) untersucht und dabei seine besondere Aufmerksamkeit auf die Entdeckung von Jod und Brom (Jahresb. 1839, S. 1379.) gerichtet, ohne jedoch durch Versuche, die zweckmässig zu sein scheinen, Spuren derselben entdecken zu können. Dagegen fand er darin Spuren von Chlorcalcium und Chlornatrium. Er schliesst daraus, dass nicht in allem Leberthran Jod enthalten sei.

Leim und Chondrin.

Mulder**) hat den Leim von Hirschhorn, Hausenblase und roher Seide analysirt und folgende Resultate erhalten:

	Hirschhorn.	Hausenblase.	Rohe Seide.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,048	50,757	49,491	18	49,462
Wasserstoff	6,477	6,644	6,357	28	6,281
Stickstoff	18,350	18,313	19,190	6	19,093
Sauerstoff	25,125	24,286	24,962	7	25,164

Atomgewicht = 2781,698. Um auf eine andere Weise das Atomgewicht zu bestimmen, vermischte er eine Lösung von Hirschhornleim mit schwefelsaurem Eisenoxyd, kochte das Gemisch und analysirte den Niederschlag, nachdem er ihn abgewaschen und bei + 120° getrocknet hatte. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

---

*) Pharmac. Centralblatt, 1837, 536.

**) Poggend. Ann. XL, 279.

Leim . . .	39,64
Eisenoxyd	48,51
Schwefelsäure	11,85.

Wenn nun darin 1 Atom Eisenoxyd mit, wie es gewöhnlich bei den Eisenoxydverbindungen stattfindet, 3 Atomen Leim verbunden gewesen ist, so wiegt das Atom des Leims 2665,07, welches dem berechneten Atomgewicht hinreichend nahe kommt. Ein anderer Versuch mit Fischleim gab kein so befriedigendes Resultat, denn mit 43,39 Leim hatten sich 44,65 Eisenoxyd und 11,96 Schwefelsäure verbunden, wonach das Atomgewicht $=3168$ sein würde. Vergleicht man in beiden die Mengen von Eisenoxyd und Schwefelsäure, so besteht das Salz der ersteren Analyse sehr genau aus $\dddot{F}^6\dddot{S}$; in dem der letzteren ist dagegen ein Ueberschuss von Schwefelsäure enthalten, dessen Einfluss auf das Resultat nicht berechnet werden kann.

Zufolge eines späteren, privatim mitgetheilten Versuchs besteht die Verbindung von Hausenblasenleim mit reiner Eichengerbsäure aus:

Leim	42,63
Gerbsäure	57,37.

Ist dann das Atomgewicht der Gerbsäure $=2675,7$, so wäre das des Leims $=1988,24$, was von $^2/_3$ des aus der Analyse berechneten nicht sehr abweicht, und, würde diese Verbindung aus 2 Atomen Gerbsäure, 3 Atomen Leim und 3 Atomen Wasser bestehen, so wäre das daraus berechnete Atomgewicht des Leims $=2729,28$.

Der Leim der Seide hatte durch langes (z. B. 48stündiges) Kochen in Betreff seiner Eigenschaf-

ten und Zusammensetzung eine Veränderung erlitten. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	47,456	23	47,57
Wasserstoff	6,084	35	5,91
Stickstoff	16,321	7	16,76
Sauerstoff	30,139	11	29,76.

Atomgewicht = 3696,07. Diese Zusammensetzung gibt keine sehr wahrscheinliche Formel und deutet auf ein unvollkommenes aus verändertem und unverändertem Leim gemischtes Praeparat. Wenn nicht der Wassergehalt darin geringer wäre als in dem Leim, so könnte man wohl vermuthen, dass er aus dem vorhergehenden dadurch entstehe, dass er sich die Bestandtheile von ein Paar Atomen Wasser aneignet.

Mulder suchte sein Atomgewicht durch Fällung mit zweifach basischem essigsauren Bleioxyd zu bestimmen. Mit 43,39 Th. Bleioxyd waren 56,61 Th. Leim verbunden. Wenn sich dann 2 Atome Bleioxyd mit 1 Atom von diesem Leim verbunden haben, so ist sein Atomgewicht = 3638, was mit dem aus der Analyse berechneten nahe übereinstimmt.

Mulder *) hat auch das Chondrin analysirt; nach dem Trocknen bei + 120° hatte es folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	50,607	16	50,14
Wasserstoff	6,536	26	6,65
Stickstoff	14,571	4	14,52
Sauerstoff	28,262	7	28,69.

*) Natuur- en Scheikundig Archiv. 1837, 3, 480.

Atomgewicht = 2439,299. Von dem Knochenleim unterscheidet es sich dadurch, dass es auf dieselbe Anzahl von Sauerstoffatomen, 2 Atome von den übrigen 3 Bestandtheilen weniger enthält.

Um das Atomgewicht durch eine Verbindung zu bestimmen, bediente sich Mulder des Niederschlags, welchen das Chondrin mit schwefelsaurem Eisenoxyd gibt. Diese Verbindung fand er nach dem Trocknen bei +120° zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	6,81	8,10
Schwefelsäure	5,60	5,36
Chondrin	87,59	86,54.

Diese Analysen schwanken um eine Verbindung von 13 Theilen $\dddot{F}^2\dddot{S}^3$ mit 87 Theilen Chondrin. Nach 12,41 $\dddot{F}^2\dddot{S}^3$ und 84,59 Chondrin beträgt das Gewicht von dem, mit 1 Atom des Salzes verbundenen Chondrin 24,42, was 10 Atome von dem oben berechneten Atomgewicht ausmacht. Vermuthlich wird man in Zukunft Verbindungen finden, in welchen eine geringere Anzahl von Atomen aufgenommen ist.

Betrachten wir diese 2 Körper als organische Oxyde mit ternärem Radical, so könnte der erstere mit $2C^4N^3H^{14}+7O$ und der letztere mit $2C^8N^2H^{13}+7O$ vorgestellt werden, so dass also beide aus 2 Atomen Radical und 7 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt wären. Aber höchst wahrscheinlich enthalten diese Oxyde, gleichwie die meisten anderen, chemisch gebundenes Wasser, nach dessen Ausmittelung die richtige Zusammensetzung der Oxyde erst bekannt werden wird. Sie können nämlich bestehen entweder aus

Knochenleim $2\,(C^9H^{15}N^3O^3) + \dot{H}$ oder aus
$C^{18}H^{24}N^6O^5 + 2\dot{H}$.
Chondrin $2\,(C^8H^{12}N^2O^8) + \dot{H}$ oder aus
$C^{16}H^{22}N^4O^5 + 2\dot{H}$.

Natürlicherweise kann alles dieses für nicht mehr als für Wahrscheinlichkeiten gelten, über deren Richtigkeit erst zukünftige Erfahrung ein Urtheil fällen kann.

Ich muss hinzufügen, dass Mulder den Knochenleim und das Chondrin aus einer doppelt so grossen Anzahl von einfachen Atomen zusammengesetzt betrachtet, als hier angeführt worden ist, und sie dadurch auf einen gemeinschaftlichen Typus zurückzuführen sucht, dass er die Vermuthung aufstellt, dass sie einen Körper enthielten, welcher aus $C^{24}H^{14}O^{14}$ zusammengesetzt sei, verbunden in dem Knochenleim mit 6 und in dem Chondrin mit 4 Doppelatomen Cyanwasserstoffsäure ($\overline{C}NH$), was für beide eine doppelt so grosse Anzahl der einfachen Atome gibt, als die oben angeführten Formeln vorstellen. In Betreff dieser Ansicht erinnere ich an das, was ich bei Wöhler's und Liebig's Darstellung der Zusammensetzung der Harnsäure aus Harnstoff und Cyankohlenoxyd gesagt habe.

Badeschwamm. Preuss*) und Sommer**) haben den Badeschwamm auf seinen Jodgehalt untersucht. Sommer fand, dass durch Destillation mit Wasser kein Jod daraus abgeschieden werden kann, dass aber das mit dem Schwamm in der Retorte zu-

*) Archiv der Pharmacie, IX, 134.
**) Pharmac. Zeitung, 1836, S. 216.

rückbleibende Wasser Jodüre aufgelöst enthält, und der Schwamm selbst, ausgedrückt und verkohlt, bei neuer Behandlung noch mehr davon liefert. Das letztere scheint anzudeuten, dass der gekochte Schwamm ein unlösliches Jodür enthält, welches beim Verkohlen seine Basis wechselt und dadurch löslich wird. 12 Unzen Schwämme wogen nach dem Rösten bis ins Braungelbe 9 Unzen und gaben an Wasser Salze ab, aus denen 14 Gran Jod abgeschieden werden konnten. Dieselbe Quantität verkohlt, lieferte 8 Unzen Kohle, aus denen 19 Gran Jod erhalten wurden. Preuss machte dieselbe Beobachtung. Auch die Concretionen in den Zellen des Schwamms enthielten Jodverbindungen und Gyps. Der Schwamm, im bedeckten Tiegel verkohlt, liess 34,38 Procent Kohle zurück. 100 Theile dieser Kohle enthielten 11,2 Kochsalz, 1,64 Gips, 2,14 Jodnatrium, 0,76 Bromnatrium, 10,32 kohlensaurer Kalkerde, 0,47 Talkerde, 2,87 Eisenoxyd und 3,5 phosphorsaure Kalkerde. Der ungeröstete Schwamm gab an Wasser nur 2,45 Procent löslicher Theile ab. Daraus folgt, dass der Verkohlungsprocess ein bedeutend wirksameres Praeparat hervorbringt, dessen Wirksamkeit, in so weit sie auf Jod und Brom beruht, um so grösser wird, je mehr Kohle dabei verbrannt wird.

Geologie.

Temperaturverhältnisse des Erdballs.

Ueber die Temperaturverhältnisse des Erdballs, insbesondere der für uns zugänglichen äusseren Rinde, hat G. Bischof*) wichtige Untersuchungen mitgetheilt, die hauptsächlich darauf hinausgehen, mittelst genauer Untersuchung der einzelnen Phänomene die allgemeinen Ansichten über die innere Temperatur des Erdballs zu prüfen. Da Einzelheiten gewöhnlich am besten die Fehler unserer generellen Theorien zeigen, so bildet eine Untersuchung immer einen um so sicheren Leitfaden für das, was wir annehmen können, je mehr sie dieselben alle umfasst, und dadurch ist diese Arbeit die wichtigste, welche in diesem Theil der Geologie bis jetzt mitgetheilt worden ist.

Bischof hat untersucht, bis zu welchem Grade wir durch Nebenumstände irre geführt werden können bei den bekannten Versuchen, die Temperatur der Erdrinde in verschiedenen, für uns zugänglichen Tiefen zu bestimmen, und hat dadurch die von den meisten Geologen als richtig

---

*) Die Wärmelehre des Innern unsers Erdkörpers, ein Inbegriff aller mit der Wärme in Beziehung stehenden Erscheinungen in und auf der Erde. Nach physikalischen, chemischen und geologischen Untersuchungen, von Dr. Gustav Bischof. Leipzig 1837.

angesehene Meinung bestätigt, dass die Temperatur der Erde nach Innen zu wirklich zunimmt, in einem solchen Verhältniss, dass sie, auf eine Tiefe von ungefähr 150,000 Pariser Fuss, 1500° der Temperaturgrade der Centesimalskale erreicht. Schon bei 1200° sind die Gebirgsmassen, welche die gewöhnlicheren Laven ausmachen, schmelzbar. — Unter den Versuchen, die zur Bestimmung der Temperatur-Zunahme im Innern angestellt worden sind, zeigen die in Bohrlöchern zu artesischen Brunnen an verschiedenen Orten gemachten Untersuchungen die am besten übereinstimmenden Resultate, und nach diesen ist die Berechnung gemacht. Aber, da der Abstand, auf welchem die Temperatur um 1 Grad steigt, wahrscheinlich in einem bestimmten Verhältniss abnimmt, je tiefer man eindringt, da die Wärmeableitung nach Aussen von einer Masse erfolgt, deren Volumen in beständigem Zunehmen ist, und die Wärmezuführung dagegen von einer Masse geschieht, die da beständig abnimmt, so dürfte die Tiefe, in welcher diese Temperatur vorkommt, ansehnlich geringer sein, als nach dieser Berechnung angenommen wird. Dieses Verhältniss, mit Zugestehung der Unsicherheit in der Kenntniss des Abstandes von der Oberfläche bis zu einem gewissen höheren Temperaturgrad, macht nun das Grundfactum aus.

Bischof betrachtet die mehrfache Weise auf welche die Wärme von der Erdkugel abgeleitet wird, so wie die physischen Folgen, welche aus einem solchen Temperaturverhältniss in ihrer Masse, die Aussen von einer erkalteten und erstarrten, aber runzlichen, zerbrochenen und dadurch ge-

borstenen Rinde umgeben und grösstentheils auf ihrer Oberfläche von Wasser umschlossen ist, entstehen müssen.

Die gewöhnliche, nunmehr allgemein erkannte Radiation gegen den Weltraum macht zwar ausschliesslich die definitive Art aus, wie unser Planet seine primitive Wärme verliert; um aber von der Oberfläche des Planeten ausstrahlen zu können, ist es erforderlich, dass sie von dem inneren erhitzten Theil allmälig an die Oberfläche übergehe. Bischof hat untersucht, auf welche Arten dieses geschieht; sie sind: 1) durch Wärmeleitung von Innen nach Aussen. Diese erfolgt äusserst langsam. Es sind nicht allein die Gebirgsmassen im Allgemeinen höchst schlechte Wärmeleiter, sondern es macht auch der Umstand, dass der Unterschied zwischen der ungleichen Temperatur nahe liegender Theile so äusserst gering ist, z. B. auf dem Abstand von 1 Fuss nicht über $1/100$ Centesimalgrad, die Temperatur-Veränderung auf kürzere Zeiträume, als Jahrtausende, unmerklich. Bischof hat interessante Versuche angestellt mit geschmolzenen und in einige Fuss dicke Kugeln gegossenen Basaltmassen, an denen er die endliche Abkühlung auf ungleichem Abstand von der Oberfläche nach Innen beobachtet hat. Wenn auch diese Versuche, theils wegen der grossen Schwierigkeiten ihrer Ausführung, theils wegen der Kleinheit der Masse und Erkaltungszeit, weit entfernt sind, zu Resultaten von grosser Präcision zu führen, so reichen sie doch hin zu beweisen, wie unendlich langsam und unmerklich die Abkühlung durch Wärmeleitung von Innen ist, nachdem sich einmal die Tempe-

ratur von ihrer primitiven Höhe in der Oberfläche der Erdrinde zu der, in welcher sie sich bei der jetzt bestehenden Ordnung der Dinge befindet, gesenkt hat. Nach seinen Versuchen würde eine halbsphärische Basaltmasse von 2000 Fuss Durchmesser 179 Jahr bedürfen, um von $+ 288^{0}$ auf $+ 0{,}012$ zu erkalten. Wendet man dies zur Berechnung der Abkühlungszeit der Erdkugel an, so fällt das Resultat so aus, dass, wenn es auch um einige Millionen Jahre fehlerhaft ist, ein solcher Fehler doch gegen die Anzahl von Jahren unbedeutend ist. Von der Zeit an, wo in den, den Polen nahe belegenen Ländern die Temperatur so hoch war, dass darin Aequatorial-Pflanzen fortkamen und die Bildung von Steinkohlen veranlassten, berechnet Bischof als Minimum des Zeitverlaufs 1 Million Jahre, mit der Möglichkeit, dass dieser Zeitraum bis zu 9 Millionen Jahre gegangen sein könne. 2) Durch warme Quellen. Alles Meteorwasser, welches durch die gesprungene Rinde der Erdkugel bis zu einer gewissen Tiefe niedersinkt, kühlt diese ab und kommt darauf als Quellwasser auf die Erdoberfläche, erwärmt durch die innere Wärme der Erde. Nach Bischof's Ansicht sind die Springquellen grösstentheils Thermen, d. h. sie haben eine höhere Temperatur als die Mitteltemperatur in der Erde an der Stelle, in welcher sie hervorkommen. Er hat nach meiner Meinung auf eine überzeugende Weise dargelegt, dass eine Mitteltemperatur der Stelle nicht berechnet werden kann aus der des Wassers in den Quellen, deren Temperatur des Jahrs hindurch unveränderlich ist. Denn, nach seinen in der Gegend von Bonn angestellten Ver-

suchen reicht der Einfluss der Temperaturveränderungen der äusseren Oberfläche nicht viel tiefer, als 36 Fuss, von wo das gleichmässige Steigen nach unten beginnt. Das Wasser dieser Quellen hat immer eine, um ein oder mehrere Grade höhere Temperatur, als die Mitteltemperatur, was von der Wärme herrührt, die sie aus der Tiefe mitführen, und ihre Temperatur ist um so höher, zu je grösserer Tiefe das Wasser niederdringt, bevor es in die Spalten und Kanäle gelangt, durch welche es wieder auf die Oberfläche geführt wird. Solche Quellen, deren Temperatur sehr hoch ist und sich dem Kochpunkte nähert, gehören nur vulkanischen Gegenden an, in welchen sich stark erhitzte Gebirgsarten dem Umkreis der Erdkugel näher befinden, als im Uebrigen für eine solche höhere Temperatur im Innern der Erde gewöhnlich ist. 3) Durch Schmelzen der Gletscher auf der unteren Seite auf solchen höheren Gebirgen, wo die Mitteltemperatur im Berge sich noch nicht auf 0° gesenkt hat. Die durch das Schmelzen des Eises weggeführte Wärme geht zwar nicht verloren, in dem sie von dem Wasser gebunden wird, aber sie kommt auf diese Weise zu der Wärme, welche durch Radiation von der Oberfläche der Erdkugel verloren geht. 4) Durch Erwärmung des Meeres von dem Grunde aus. Das von den Polargegenden kommende kalte Wasser sinkt unaufhörlich auf den Grund, und da dieser auf einer Fläche der festen Rinde ruht, die den inneren erhitzten Theilen der Erde, von denen also die Ableitungs-Entfernung kürzer ist, weit näher liegt, so nimmt das Wasser hier Wärme von dem Boden auf, steigt dadurch in das oben auf liegende

kältere, und befördert auf diese Weise die Wärmeleitung des Wassers durch aufwärts gehende Ströme, eine Wegführung der Wärme und Hinzufügung derselben zu den Wärmequantitäten, die durch Radiation verloren gehen können. Dieser Wärmeverlust ist wahrscheinlich sehr gross. 5) Beständige Gasausströmungen oder Mofetten in vulkanischen Gegenden, wobei die hervorkommenden Gase, besonders Kohlensäuregas, Wärme mitführen. Diese Menge ist sehr unbedeutend. Die Summe dieser Wärme, welche auf allen diesen Wegen aus dem Inneren der Erde weggeführt wird, um hierauf durch Radiation auf der Oberfläche im Raume verloren zu gehen, ist relativ zu der zurückbleibenden, eine so geringe Quantität, dass sie für Beobachtungen, die nicht weiter als ein Paar Tausend Jahr reichen, unmerklich ist. Bekanntlich wird durch die Abkühlung der Erdkugel der Durchmesser derselben vermindert, woraus folgt, dass, wenn die Rotations-Geschwindigkeit eines jeden in ihrer Oberfläche gelegenen Theils dieselbe ist, die Umschwingungszeit in einem gewissen Verhältniss zur Verminderung des Durchmessers verkürzt werden müsse. Aber die Verkürzung, welche seit Hipparch's Zeit, vor mehr als 2000 Jahren statt gefunden, hat die Länge des Tags noch nicht verändert um einen bestimmten Theil von einer Sekunde, d. h. sie beträgt weniger als $\frac{1}{10}$ von einer Sekunde. —

Die Folgen, welche aus dem nun angeführten Temperatur-Verhältniss hervorgehen, sind: Während der ersten Zeit der schnelleren, mit Erstarrung verbundenen Abkühlung der kurz vorher flüssigen Erdkugel fand eine geschwindere Ver-

minderung des primitiven Durchmessers statt, wodurch die erstarrende Rinde in dem Maasse, als die Erstarrung sich weiter erstreckte, schrumpfte und Sprünge in allen Richtungen bekam, eine Wirkung, die zwar noch fortdauert, aber in einem wenig bemerkbaren Verhältniss, welche sich nunmehro allein noch durch die Erhöhung gewisser Landstrecken über das Niveau des Oceans und Senkung anderer offenbart, aber immer in so geringem Maasse, dass Menschenalter darauf hingehen, um für unsere Beobachtungen bemerkbar zu werden. Die Wirkung hiervon war, in vorgeschichtlicher Zeit, dass die darunter liegende geschmolzene Masse theils durch die grösseren offenen Sprünge ausgepresst wurde und auf die Oberfläche ausfloss, theils in alle übrigen Sprünge eingedrückt wurde und sie ausfüllte. In einer späteren Periode, in welcher die erstarrende Rinde weiter verdickt war, wurden die Sprünge kleiner, dichter, eigentlich mehr bloss Ablösungen, sie konnten nicht weiter mehr von unten gefüllt werden, und liessen nun einen Durchgang für Wasser, welches durch sie niedersank, die Bildung der Quellen veranlasste, und uns zwingt, dasselbe durch Pumpen aus unseren Gruben herauf zu holen, in denen es aus den gesprungenen Wänden des Gebirges überall langsam hervorsickert. Wenn diese Sprünge sich hier und da bis zu der Tiefe hinab öffnen, wo die Masse glühend ist, oder zu erstarren anfängt, so gelangt das Wasser, wenigstens von Zeit zu Zeit, wenn die Sprünge sich durch irgend eine Ursache schnell öffnen und erweitern, auch dahin; dadurch entstehen Erdbeben und Erhebungen, die meistens mit vulkanischen

Ausbrüchen endigen, durch deren Oeffnungen der Wasserdampf hervorbricht, Säulen von der flüssigen Masse hinauftreibt, und andere Theile in Staub und Grus (vulkanische Asche, Rapilli), u. s. w., ausbläst.

Dies ist ungefähr der Plan des interessanten Gemäldes, das Bischof entworfen hat; in Rücksicht auf seine einzelnen Theile muss ich auf die wichtige Arbeit selbst hinweisen, die sich durch genaue Prüfung aller bekannten einzelnen Erscheinungen auszeichnet, mittelst Berechnungen, die jedoch mehr zum Zweck haben, die Richtigkeit der Ansichten zu prüfen, als genaue Zahlen zu bestimmen, was in solchen Fällen ausserhalb den Grenzen der Möglichkeit liegt. Mit Vergnügen liest man darin die physikalische Untersuchung über die Möglichkeit der Folgen dieser grossartigen mechanischen Wirkungen durch die Expansionskraft der Wasserdämpfe, die Erklärung der darauf Jahrtausende hindurch fortdauernden Mofetten von Kohlensäuregas in den Umgegenden der, vor der Geschichte der Zeit verlöschten Vulkane, die Betrachtungen über die ungewöhnliche Quantität der Kohlensäure, und über die, im Vergleich zum Volum unbedeutenden Mengen von unterirdischen Materialien, die zur Unterhaltung der Mofetten erfordert werden, u. s. w.

Ungleiche Temperatur im Granit und Thonschiefer.

Fox glaubte vor einigen Jahren gefunden zu haben, dass verschiedene Gebirgsarten in derselben Tiefe eine ungleiche Temperatur hätten, ein Umstand, der in Wärmeleitern von ungleichem Leitungsvermögen nothwendig auch stattfinden muss. So fand er, dass z. B. der Granit ein Paar Grade kälter war, als der Thonschiefer. Man hat dieses

für eine Ausnahme von der Regel gehalten, da der Thonschiefer ein schlechterer Wärmeleiter ist, und so wäre es, wenn die zur Peripherie abgeleitete Wärme sich da ansammelte; da aber dies nicht geschieht, so ist es klar, dass der bessere Leiter mehr als der schlechtere abgekühlt wird. Wiewohl also die Beobachtung nicht im Widerstreit mit der Theorie steht, so ist es doch interessant, dass ihre Richtigkeit bestätigt wird. Henwood*) hat kürzlich die Temperatur des Wassers untersucht, welches in gewissen Tiefen aus diesen beiden Gebirgsarten ausfliesst, und gefunden in dem Wasser aus:

	Tiefe		Temperatur
Granit . .	133	Lachter	18°,5
	237	—	26°,3
Thonschiefer	127	—	20°,0
	227	—	29°,8.

Hierdurch hat sich also Fox's Beobachtung bestätigt.

Hohes specifisches Gewicht der Erdkugel und dessen Ursache.

Reich**) hat nach Cavendish's bekannter Methode neue und besonders sorgfältige Versuche angestellt, um das specif. Gewicht der Erdkugel zu bestimmen. Bekanntlich fanden Maskelyn 4,4, Hutton und Playfair 4,7, und Cavendish 5,5. Die Resultate von Reich's lange fortgesetzten Beobachtungen geben in einer Reihe 5,44, und in einer anderen 5,43. Dieses hohe specif. Gewicht zeigt, dass das Innere des Erdballs viel schwerer ist, als die ihn umgebende er-

*) Poggend. Ann. XL, 582.

**) L'Institut. № 222, p. 389.

starrte Rinde; man hat es durch die stärkere Zusammendrückung zu erklären versucht, welche Körper, von gleicher Art mit denen der erstarrten Rinde, durch das Gewicht des Obenaufliegenden erleiden müssen. Dass diese Pression ungemein gross ist, kann allerdings nicht bestritten werden; aber wenn, wie alle Umstände auszuweisen scheinen, die Temperatur in einer gewissen Entfernung von der Oberfläche so hoch ist, dass die Masse da flüssig ist, und wenn dieses Liquidum so wenig compressibel ist wie Wasser, so reicht diese Erklärung nicht aus, und setzt voraus, dass in der Erdkugel Körper enthalten sein müssen, die ein grösseres specif. Gewicht haben, als Granit und die gewöhnlichen Gebirgsarten. Um zu vermuthen, dass es sich so verhalten müsse, brauchten wir nicht einmal dieses grosse specif. Gewicht, denn wir finden, dass, nachdem der leichtere, auf die Oberfläche hinaufgeflossene Theil zu Urgebirgsarten erstarrt und zersprungen ist, und diese Spalten mit von unten herauf gepressten Massen gefüllt worden sind, metallische schwerere Gemengtheile in kleineren Quantitäten das Ausgepresste begleiten, wir suchen sie darin auf als Gegenstand unserer Grubenarbeiten. Es kann also nicht bezweifelt werden, dass, wenn geschwefelte und oxydirte Metalle sich so nahe an der bereits erstarrten Schale finden, das darunter noch Uebrigbleibende mehr davon enthalten müsse, was in der mehr oder weniger flüssigen inneren Masse, unter der Einwirkung von Rotation, sich nach den Gesetzen der Schwere schichtet, und richtiger als die wahre Ursache des höheren specif. Gewichts der Erdkugel, zu betrach-

ten ist, als von den Bestandtheilen in der erstarrten Schale hergeleitet werden kann.

Von ähnlichen Absichten ausgehend hat Hausmann *) die von Davy aufgestellte, von diesem jedoch später wieder verlassene Vermuthung in Betrachtung gezogen, dass nämlich das Innere der Erde aus den nicht oxydirten Radicalen derjenigen Oxyde bestehe, die unter einander verbunden die erstarrte Erdrinde ausmachen, welche letztere eben durch die Oxydation jener Radicale gebildet worden sei. Zur Vergleichung hat Hausmann hauptsächlich die Eisenschmelzprocesse, besonders den Hohofen*process*, gewählt, und hat auf der einen Seite die Bildung von Mineralien auf trocknem Wege, auf der anderen die Entstehung ähnlicher Phänomene wie die Gänge, die Verwandlungen von Gebirgsarten etc. durch den Einfluss geschmolzener Massen auf die zur Construction der Oefen angewandten Gesteine, nachgewiesen.

Brennbares Gas in der Gegend von Baku.

Bekanntlich strömt in der, an Naphtaquellen reichen Gegend um Baku am Kaspischen Meere eine brennbare Gasart aus, theils aus diesen Quellen selbst, theils aus in die Erde gemachten Löchern, welches entzündet werden kann und darauf lange zu brennen fortfährt. Dieses Gas, von Lenz gesammelt, ist von Hess **) untersucht und aus 77,5 Kohlenstoff und 22,5 Wasserstoff bestehend gefunden worden. Diese Zusammensetzung kommt so nahe mit CH^4 ($=75{,}4C+24{,}6H$) oder mit der des sogenannten Sumpfgases überein, dass Hess den Ueberschuss von Kohlenstoff von eingemisch-

*) Ed. Phil. Journ. XXIII, p. 326 und XXIV, p. 65.

**) Ed. Phil. Journ. XXIV, 227.

ter Kohlensäure ableitet. Ob Versuche gemacht worden sind, darin verdunstete Naphta aufzufinden und zu verdichten, ist nicht angeführt. Aber es ist höchst wahrscheinlich, dass sie darin enthalten ist. Hess bemerkt nur, dass darin kein ölbildendes Gas enthalten sei.

Zoologische Geologie.

Ueber verschiedene zoologisch geologische Phänomene sind wichtige Mittheilungen gemacht worden. Unter diesen verdient vor allen angeführt zu werden die Abhandlung von Ehrenberg *) über die Natur und Bildung der Corallen-Inseln und Corallen-Bänke im rothen Meere, deren Inhalt jedoch in das Gebiet des zoologischen Jahresberichts fällt.

Die von den Panzern der Infusionsthierchen gebildeten Erdlager sind noch immer ein Gegenstand von Untersuchungen, und zeigen mitunter höchst merkwürdige Verhältnisse. So hat man in der bekannten Lüneburger Haide in dem hannoverschen Amte Ebsdorf **) $1\frac{1}{2}$ Fuss unter der Erdoberfläche ein Lager von den Panzern dieser Infusionsthierchen von 28 Fuss Mächtigkeit gefunden, welches damals noch nicht bis auf den Grund durchstochen und also seiner richtigen Tiefe nach noch nicht bekannt war. Die ersten 18 Fuss bestehen, ohne alle andere Einmischung als mitunter einigen Quarzkörnern, ausschliesslich aus den Panzern von Infusionsthierchen; die folgenden 10 Fuss enthalten ungefähr $\frac{1}{10}$ von einem Pflanzenstoff, welcher sich unter dem Microscop als Saamenstaub von einer Pinusspecies

*) Poggend. Ann. XLI, 1 und 223.

**) Poggend. Ann. XLII, 470.

zu erkennen gab. Das obere Lager ist weiss, das untere grau. Welcher unendlich grosse Zeitraum von Ruhe und Stille ist nicht zur Bildung eines solchen Lagers hingegangen!

Zu dem im vorigen Jahresberichte, S. 413, erwähnten Lager dieser Art bei Degernäs kann ich jetzt noch ein sehr mächtiges hinzufügen, welches in der Nähe des Gesundbrunnens zu Ronneby in Blekinge in einem sumpfigen Boden unter einer Moosbedeckung angetroffen worden ist. Dergleichen dürfte wohl öfterer in Schweden angetroffen werden, und dann immer bemerkt zu werden verdienen.

Fossile Krokodillschuppen.

Connel*) hat fossile Schuppen des Gavials von Caen in der Normandie untersucht. Die Schuppen haben ungefähr 2 Quadratzoll Fläche, sind rectangulär, gegen die Spitze dünner, und auf der Aussenseite voll von hemisphärischen Eindrücken. Sie bestehen aus: 78,59 flussspathhaltiger phosphorsaurer Kalkerde, 12,53 kohlensaurer Kalkerde, 1,06 Gyps, 0,11 phosphorsaurer Talkerde, 0,74 Chlorkalium und Chlornatrium, 0,45 Manganoxyd, 0,37 Kieselerde, 5,07 Wasser. Sie sind äusserst hart, fast wie Flussspath.

Koprolithen.

Hermann**) hat die Koprolithen beschrieben, welche in der Nachbarschaft der Stadt Kerensk, im russischen Gouvernement Pensa, in einer Art Sandstein vorkommen, der aus einem Gemenge von Sandkörnern, Haifischzähnen, Knochenstücken und diesen länglichen, abgerundeten, weissen Körpern besteht, die die Gestalt und Grösse von Bohnen haben; der Sand ist durch ein kalk-

---

*) Ed. New. Phil. Journ. XXIII, 252.

**) Journ. für pract. Chemie, XII, 292.

artiges Bindemittel zu ziemlich festen Massen zusammengekittet, von denen Stücke in einem Sandlager verbreitet liegen und hervorkommen, oder richtiger zurückbleiben, wenn der Sand von Regenwasser weggespült wird. Die Koprolithen bestehen aus phosphorsaurer und kohlensaurer Kalkerde, gemengt mit Quarzsand und mit noch deutlichen Spuren von Thierstoffen. Sie scheinen also die Excremente von einem Raubthier gewesen zu sein.

Mulder*) hat eine Untersuchung der Veränderungen in dem specif. Gewicht des an demselben Orte aber zu verschiedenen Zeiten gesammelten Seewassers vorgenommen und hat gefunden, 1) dass dasselbe, d. h. sein Salzgehalt, veränderlich ist (das Minimum des specif. Gewichts war = 1,247, das Maximum = 1,282 und das Mittel = 1,275), und 2) dass diese Veränderlichkeit von der Art ist, dass dem Seewasser für bestimmte Längen und Breiten kein bestimmter Salzgehalt zugeschrieben werden kann. Diese Veränderungen sind jedoch so klein, dass sie aus starkem Regen, aus der Wirkung von süssem Wasser, welches sich aus Flüssen ergiesst, und vom Winde nach verschiedenen Richtungen getrieben wird, bevor es sich vermischt u. s. w. erklärbar sind. Seewasser.

Mit einer sehr bedeutenden Unterstützung von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Trondhjem hat Keilhau eine periodische geologische Arbeit über Norwegen, unter dem Titel *Gaea Norwegica*, in deutscher Sprache in gross Quart, mit geologischen Karten und Abbildungen, heraus Gaea Norwegica.

*) Poggend. Ann. XLI, 498.

zu geben angefangen. Das erste, so eben herausgekommene Heft enthält 1) das Uebergangs-Territorium von Christiania, von Keilhau. Eine mit neuen Beobachtungen bedeutend bereicherte Umarbeitung einer älteren Arbeit (Jahresb. 1827, S. 308). 2) Ueber die Serpentinbildungen in den Urgebirgsarten bei Modum, von Böbert; ein Versuch, die im letzten Jahresb. S. 386 angeführte Theorie von Keilhau auf die jüngeren Granitbildungen in Anwendung zu bringen, und 3) eine Uebersicht der in Norwegen gefundenen Formen der Trilobiten-Familie, von Boeck. Man muss es in der That mit dem grössten Dank anerkennen, dass dieser wissenschaftliche Verein, ohne Rücksicht auf Kosten, seine ausgezeichneten Mitglieder in den Stand setzt, die Kenntnisse von ihrem in geologischer Hinsicht so sehr merkwürdigen Vaterland zu vermehren und zu verbreiten.

